THÈSE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITÉ DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

M. TOLBA - SALLAM

Sujet de la Thèse:

ETUDE DU FRITTAGE EN SYSTEME POLYPHASE DANS LE CAS DES MELANGES PULVERULENTS (Fe + Mn) et (Fe + Mn + C) ; CARACTERISATION DES ALLIAGES AINSI ELABORES.

Proposition donnée par la Faculté

SOUTENUE LE Juin 1981 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

PRESIDENT : M. G. CIZERON

EXAMINATEURS : M. P. LEHR

M. R. WYSS

Mlle C. SERVANT

THÈSE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITÉ DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

M. TOLBA - SALLAM

Sujet de la Thèse :

ETUDE DU FRITTAGE EN SYSTEME POLYPHASE DANS LE CAS DES MELANGES PULVERULENTS (Fe + Mn) et (Fe + Mn + C) ; CARACTERISATION DES ALLIAGES AINSI ELABORES.

Proposition donnée par la Faculté

SOUTENUE LE Juin 1981 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

PRESIDENT : M. G. CIZERON

EXAMINATEURS : M. P. LEHR

M. R. WYSS

Mlle C. SERVANT

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

REMERCIEMENTS

Je prie Monsieur Georges CIZERON, Professeur à l'Université Paris-Sud et à l'Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires de Saclay, de bien vouloir trouver ici l'expression de ma profonde gratitude pour l'intérêt et le soutien qu'il a toujours porté à ma recherche et pour l'orientation qu'il a su donner à mon travail, ainsi que pour l'honneur qu'il me fait en présidant le Jury de ma Thèse.

Je remercie Monsieur Pierre LEHR, Directeur de Recherche au Centre National de la Recherche Scientifique, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Techniques Avancées, d'avoir bien voulu accepter d'être Membre de ce Jury.

Que Monsieur Robert WYSS, Directeur des Laboratoires de la Régie Nationale des Usines Renault et Mademoiselle Colette SERVANT, Chargée de Recherche au Centre National de la Recherche Scientifique, qui ont accepté de se joindre au Jury, trouvent ici l'expression de ma reconnaissance.

Je tiens à exprimer ici ma vive gratitude à Monsieur FRUCHART, Directeur de Recherche au C.N.R.S., Professeur de l'I.N.S.E.G. de Grenoble, qui a bien voulu me faire profiter de son expérience et des appareillages du Laboratorie de Génie Physique de l'I.N.S.E.G. dans le contexte des mesures magnétiques ; je le remercie également de ses fructueuses suggestions qui ont permis de dégager des perspectives de recherches intéressantes.

Je tiens à remercier également M. CHARPENTIER pour sa collaboration dans le domaine de la microscopie électronique à balayage et de la microanalyse.

J'adresse mes plus vifs remerciements à l'équipe du Laboratoire de Structure des Matériaux Métalliques, et en particulier MM. D. GEORGEAULT G. HENRY dont la collaboration me fût très précieuse, ainsi que MME BOIS, MM. G. BARREAU, R. DESSIEUX et S. ORISE qui ont su me faire profiter de leur expérience.

Je tiens également à témoigner ma vive reconnaissance à Madame REDOIS qui a eu la tâche délicate de frapper cette Thèse.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547321_0016

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION 1

CHAPITRE I

MATERIAUX ET METHODES EXPERIMENTALES 13

I - 1 - Matériaux utilisés 13

I - 1 - 1 - Poudre de fer 13

I - 1 - 2 - Poudre de manganèse 13

I - 1 - 3 - Poudre de carbone 14

I - 1 - 4 - Mélanges 14

I - 2 - Méthodes expérimentales 15

I - 2 - 1 - Préparation des agglomérés 15

I - 2 - 2 - Etude dilatométrique 16

I - 2 - 3 - Etude thermomagnétométrique 17

I - 2 - 4 - Etude radiocristallographique 18

I - 2 - 5 - Analyse thermique différentielle 19

I - 2 - 6 - Analyse thermogravimétrique 19

I - 2 - 7 - Analyse à la microsonde de CASTAING 20

I - 2 - 8 - Traitements thermiques 21

I - 2 - 9 - Examens micrographiques et micro-fractographiques 21

I - 2 - 10 - Dosage du carbone 23

CHAPITRE II 24

ETUDE DU FRITTAGE DE MELANGES PULVERULENTS FER-MANGANESE. EFFET KIRKENDALL 24

II - 1 - Etude du frittage des poudres de fer et manganèse 24

II - 1 - 1 - Morphologie des poudres 24

II - 1 - 2 - Etude dilatométrique 24

II - 1 - 3 - Etude thermogravimétrique 26

II - 1 - 4 - Etude micrographique 27

II - 1 - 5 - Discussion 28

II - 2 - Etude dilatométrique en condition anisotherme de mélanges fer-manganèse 32

II - 2 - 1 - Mélanges dont la teneur varie entre 1 et 6 % pds Mn 32

II - 2 - 2 - Mélanges dont la teneur varie entre 7 et 11 % pds Mn 34

II - 2 - 3 - Mélanges dont la teneur varie entre 12 et 25 % pds Mn 36

II - 2 - 4 - Mélanges dont la teneur varie entre 30 et 45 % pds Mn 37

II - 2 - 5 - Mélanges dont la teneur varie entre 50 et 95 % pds Mn 39

II - 2 - 6 - Discussion 41

II - 3 - Essais dilatométriques en condition isotherme 60

II - 3 - 1 - Teneur de 11 % Mn 61

II - 3 - 2 - Teneur de 20 % Mn 62

II - 3 - 3 - Teneur de 65 % Mn 63

II - 3 - 4 - Discussion 64

II - 4 - Etude thermogravimétrique 68

II - 5 - Etude de l'effet KIRKENDALL 72

II - 5 - 1 - Couples de diffusion 72

a) couple traité à 1200°C 73

b) couple traité à 1000°C 76

c) couple traité à 650°C 80

II - 5 - 2 - Détermination de la teneur à laquelle l'effet KIRKENDALL doit être maximum 83

II - 5 - 3 - Variations du retrait en fonction de la teneur en manganèse et de la température 86

II - 6 - Conclusions partielles 91

CHAPITRE III 95

ETUDE DES TRANSFORMATIONS A L'ETAT SOLIDE AU SEIN DU SYSTEME FER-MANGANESE 95

III - 1 - Etude radiocristallographique préliminaire 95

III - 1 - 1 - Mélanges Fe - 20 Mn 100

III - 1 - 2 - Mélanges Fe - 65 Mn 103

III - 1 - 3 - Conclusions partielles 108

III - 2 - Alliages riches en fer 108

III - 2 - 1 - Etude radiocristallographique 109

a) Description des diagrammes obtenus 109

b) Mesure des paramètres cristallins 111

c) Discussion 114

III - 2 - 2 - Etude dilatométrique 117

a) Alliages de teneur inférieure à 10 % Mn 117

b) Alliages de teneur comprise entre 12 et 25 % Mn 119

c) Alliages contenant de 30 à 50 % Mn 121

III - 2 - 3 - Mesures magnétiques 122

a) Etude thermomagnétométrique 122

b) Mesures de susceptibilité magnétique 127

III - 2 - 4 - Etude micrographique 131

a) Structure ferritique 132

b) Structure martensitique 132

c) Structure austénitique 134

III - 2 - 5 - Etude microfractographique 135

III - 2 - 6 - Confrontation avec le diagramme métastable Fe-Mn 137

a) Résultats expérimentaux 137

b) Discussion 137

III - 3 - Alliages riches en manganèse 142

III - 3 - 1 - Etude radiocristallographique 143

a) Description des diagrammes de diffraction 143

b) Discussion 147

III - 3 - 2 - Etude par analyse thermique différentielle 148

a) Résultats expérimentaux 149

b) Discussion 150

III - 3 - 3 - Modifications suggérées en ce qui concerne le diagramme d'équilibre fer-manganèse 151

III - 4 - Conclusions partielles 153

CHAPITRE IV 157

ETUDE DU FRITTAGE DE MELANGES PULVERULENTS FER - MANGANESE - CARBONE 157

IV - 1 - Comportement au frittage des poudres de base sous atmosphère inerte d'argon 158

IV - 1 - 1 - Cas du fer 158

IV - 1 - 2 - Cas du manganèse 160

IV - 2 - Comportement au frittage des mélanges pulvérulents fer-manganèse sous atmosphère protectrice d'argon 160

IV - 2 - 1 - Etude dilatométrique 160

IV - 2 - 2 - Etude thermomagnétométrique 162

IV - 2 - 3 - Discussion 164

IV - 3 - Comportement au frittage des mélanges pulvérulents fer-carbone sous atmosphère protectrice d'argon 169

IV - 3 - 1 - Etude dilatométrique 169

IV - 3 - 2 - Etude thermogravimétrique 170

IV - 3 - 3 - Discussion 171

IV - 3 - 4 - Etude par analyse thermique différentielle 174

IV - 3 - 5 - Etude thermomagnétométrique 175

IV - 4 - Comportement au frittage des mélanges pulvérulents manganèse-carbone sous atmosphère protectrice d'argon 176

IV - 4 - 1 - Etude dilatométrique 177

IV - 4 - 2 - Etude par analyse thermique différentielle 179

IV - 4 - 3 - Discussion 180

IV - 4 - 4 - Etude termogravimétrique 183

IV - 5 - Comportement au frittage des mélanges pulvérulents Fe-Mn-C- sous atmosphère protectrice d'argon 184

IV - 5 - 1 - Etude dilatométrique 186

a) Mélanges contenant 5 % Mn 186

b) Mélanges contenant 12 % Mn 187

c) Mélanges contenant au moins 15 % Mn 188

IV - 5 - 2 - Discussion 189

IV - 5 - 3 - Etude thermogravimétrique 194

IV - 5 - 4 - Etude par analyse thermique différentielle 198

IV - 5 - 5 - Etude radiocristallographique 200

IV - 5 - 6 - Etude micrographique 202

IV - 5 - 7 - Dosage du carbone 203

IV - 5 - 8 - Propriétés mécaniques 204

IV - 6 - Conclusions partielles 205

CONCLUSIONS GENERALES 211

BIBLIOGRAPHIE 221

INTRODUCTION

Le manganèse est un élément relativement abondant dans l'écorce terrestre et son prix demeure encore modéré. Traditionnellement, son ajout aux aciers avait pour but de faciliter la désoxydation et la désulfuration de ce type de matériau ; ce rôle tend actuellement à être minimisé, du fait des progrès réalisés dans les méthodes d'élaboration. Par contre, dans les aciers peu alliés, une nette évolution se dessine, caractérisée par le fait qu'une addition de 1 à 3 % Mn permet - dans les alliages à teneur modérée en carbone - d'améliorer les propriétés mécaniques et la soudabilité (1) ; dans ce contexte, le manganèse présente entre autre l'avantage de réduire la dimension moyenne des grains et de favoriser la formation de la bainite inférieure.

En ce qui concerne les aciers plus ou moins fortement alliés, l'intérêt des alliages, contenant de 12 à 14 % Mn et de notables quantités de carbone (aciers Hadfield) a été reconnu depuis de nombreuses années (2). Ces aciers présentant une remarquable aptitude au durcissement par écrouissage et une grande résistance à l'usure (3) et (4).

Plus récemment, certaines propriétés spécifiques du manganèse (pouvoir stabilisant de la structure austénitique et faculté d'abaisser l'énergie de faute d'empilement dans cette structure) ont conduit à l'introduire dans la composition

des aciers inoxydables à base nickel - chrome ; de la sorte, la capacité de renforcer la consolidation de ces matériaux lors de leur écrouissage, et donc d'améliorer leurs propriétés mécaniques sans modifier leur résistance à la corrosion, a été accrue (5) ; par ailleurs, il a été observé que le manganèse permettait de réduire, voire d'inhiber la formation de la phase σ (6).

D'autres avantages peuvent encore être retirés de l'addition de manganèse à divers alliages ; pour n'en citer que quelques uns, on peut d'abord évoquer l'effet bénéfique de ce soluté sur la résistance à l'action corrosive des atmosphères sulfurantes, dans le cas des aciers à base Fe - Cr - Al (7) ; on peut également signaler que les alliages Fe - Ni - Mn ou Fe - Mn - Mo - Cu présentent un comportement similaire à celui des alliages du type Maraging et permettent d'accéder à des propriétés mécaniques comparables (8).

Par ailleurs, des alliages du type Fe - Mn - Cr - Si peuvent être mis en forme par ausforming (9), tandis que l'addition de manganèse à certains aciers TRIP exerce une action favorable du fait de la précipitation de composés durcissants du type Mn - Ti ou Mn - Al (10). Enfin, le fait que les alliages Fe - Mn contenant de l'ordre de 15 % Mn peuvent comporter une quantité plus ou moins importante de phase martensitique ε, se traduit par la possibilité de développer un comportement ferroélastique et donc de pouvoir espérer tirer parti des effets de mémoire mécanique (11).

Ce bref rappel montre tout l'intérêt de cet élément d'addition incorporé en quantité plus ou moins notable aux alliages à base fer, et justifie les études de plus en plus nombreuses qui sont actuellement développées.

Toutes ces études sont effectuées sur des alliages élaborés par Métallurgie Conventionnelle ; il nous a donc semblé intéressant d'aborder le problème en opérant par Métallurgie des Poudres, de façon à déterminer les possibilités offertes par cette technique - en particulier dans le cas des alliages assez chargés en manganèse auxquels il est loisible d'envisager d'ajouter ultérieurement du carbone.

En dehors de la principale préoccupation qui consiste à déterminer dans quelles conditions des alliages relativement homogènes et densifiés peuvent être obtenus, d'autres problèmes peuvent être valablement abordés, à savoir, par exemple : évolutions successivement observées lors du chauffage des agglomérés (compte tenu du phénomène d'allotropie que présente le manganèse), influence des constantes diffusionnelles dans les différents domaines de températures explorés, validité des informations fournies par les diagrammes d'équilibre binaires Fe - Mn proposés. Ceci justifie donc, qu'avant d'aborder les résultats de la présente étude, soient rappelées et brièvement discutées les caractéristiques essentielles de l'élément manganèse et des combinaisons auxquelles il donne naissance quand il est allié au fer.

TABLEAU I

Propriétés physiques du fer

Domaine de températures (°C)	Structure et paramètres	Coefficient moyen d'expansion thermique ($10^6.°C^{-1}$)
20 - 910	α_{Fe} cubique centrée type A 2 a = 2,866 Å à 20 °C (12)	15,2 (13)
910 - 1400	γ_{Fe} cubique à faces centrées type A 1 a = 3,645 Å à 920°C (12)	23,04 (14)
1400 - 1539	δ_{Fe} cubique centrée type A 2 a = 2,939 Å à 1500°C (12)	23,6 (14)

TABLEAU II

Propriétés physiques du manganèse

Domaine de températures (°C)	Structure et paramètres	Coefficient moyen d'expansion thermique ($10^6 . °C^{-1}$)
20 - 727	α_{Mn} cubique complexe, 58 atomes/maille type A 12 a = 8,912 Å à 20°C (15)	37 (16)
727 - 1100	β_{Mn} cubique complexe, 20 atomes/maille type A 13 a = 6,501 Å à 760°C (15)	43,0 (16)
1100 - 1138	γ_{Mn} quadratique à faces centrées type A 6 a = 3,83 Å c/a = 0,938 à 1100°C (15)	45,2 (16)
1138 - 1245	δ_{Mn} cubique centrée type A 2 a = 3,089 Å à 1200°C (15)	41,6 (16)

Les tableaux I et II regroupent les données principales relatives aux quatre variétés allotropiques du manganèse, ainsi que celles correspondant aux trois variétés allotropiques du fer ; de même, sont indiqués les intervalles de températures dans lesquels ces diverses variétés allotropiques sont thermodynamiquement stables.

Par ailleurs, deux diagrammes d'équilibre Fe - Mn sont principalement connus, à savoir ceux respectivement proposés par HANSEN (17) et GAYLER (18). On peut souligner d'abord que, pour les teneurs en manganèse inférieures à 30 % at., ces deux diagrammes sont assez similaires ; par contre, pour les teneurs élevées en manganèse, des divergences notables peuvent être constatées, que nous allons brièvement résumer ci-après :

* Selon HANSEN (fig. 1-a) : les alliages contenant plus de 40 % at. Mn donnent lieu aux évolutions structurales suivantes :
  - une transformation péritectique : liq + $\delta_{Mn} \rightarrow \gamma_{Mn}$ à 1230°C (la composition péritectique étant sensiblement de 86 % at. Mn),
  - dans la même gamme de concentrations, il existerait un point de fusion congruent à 1225°C, pour l'alliage ayant une teneur de 82 % at. Mn,
  - une évolution des solutions solides γ_{Mn} en solutions solides β_{Mn} (ou inversement), caractérisée en particulier par une transformation congruente dans l'état solide s'opérant à 1155°C, pour une teneur sensiblement égale à 87 % at. Mn,

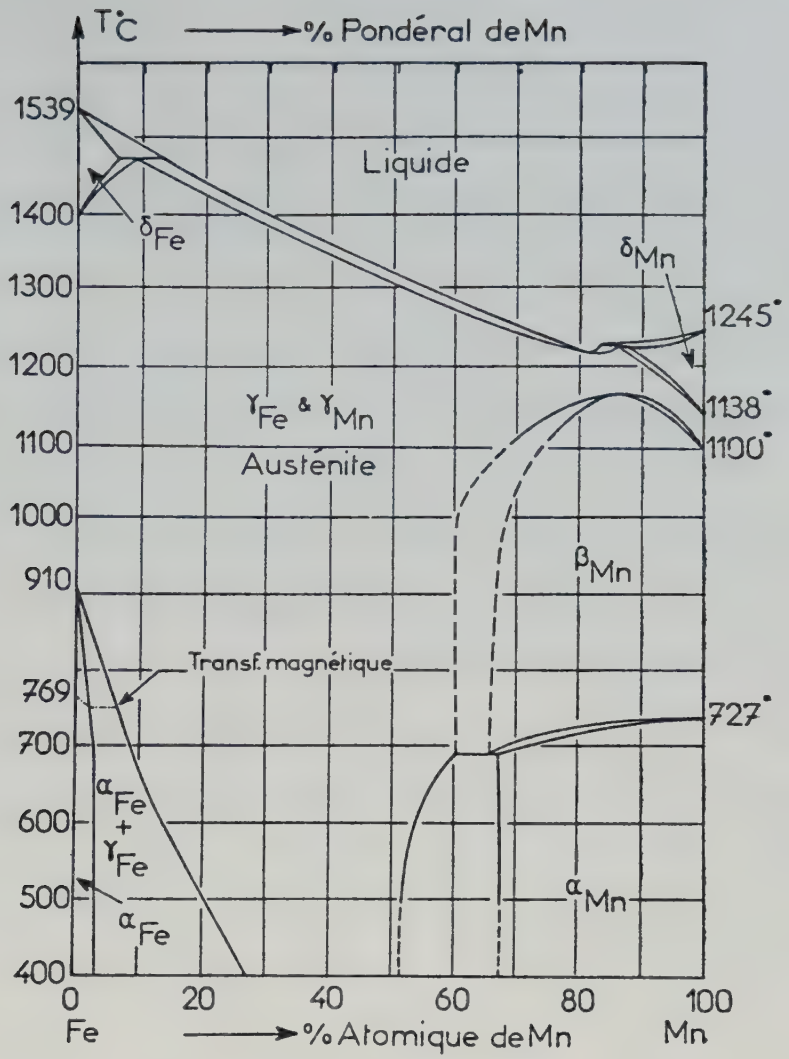


Fig. 1-a : Diagramme d'équilibre Fe-Mn d'après HANSEN.

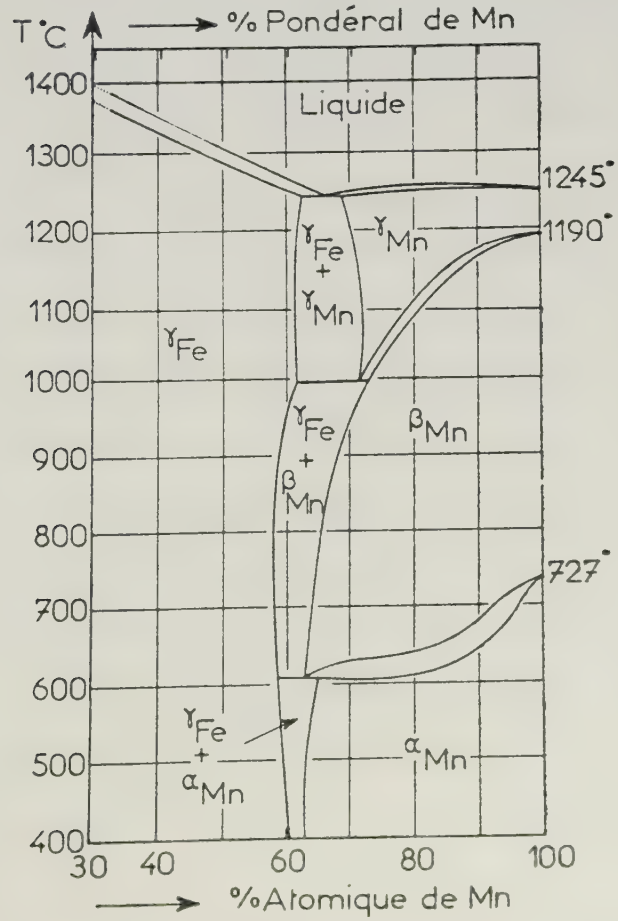


Fig. 1-b : Diagramme d'équilibre Fe-Mn d'après GAYLER.

- une transformation eutectoïde : $\beta_{Mn} \rightarrow \alpha_{Mn} + \gamma_{Fe}$ se développant à 690°C (la teneur eutectoïde correspondant à 66 % at. Mn).

Notons que - dans ce qui précède - α_{Mn}, β_{Mn} et γ_{Mn} désignent respectivement les solutions solides riches en manganèse ayant la symétrie cristalline des variétés allotropiques α, β et γ du manganèse pur ; par ailleurs, la notation γ_{Fe} correspond aux solutions solides qui dérivent de la phase austénitique classique du fer.

* Selon GAYLER (fig. 1-b) : les principales évolutions structurales seraient les suivantes, toujours en ce qui concerne les alliages contenant plus de 40 % at. Mn :
  - une transformation eutectique : $liq \rightarrow \gamma_{Fe} + \gamma_{Mn}$ à 1240°C (la composition eutectique correspondant à 66 % at. Mn),
  - une transformation eutectoïde : $\gamma_{Mn} \rightarrow \gamma_{Fe} + \beta_{Mn}$ à 995°C (la teneur eutectoïde étant d'environ 72 % at. Mn),
  - une nouvelle transformation eutectoïde : $\beta_{Mn} \rightarrow \alpha_{Mn} + \gamma_{Fe}$ à 610°C (la teneur eutectoïde corrélative étant de 63 % at. Mn).
* Les observations précédentes, ainsi que l'examen des figures 1-a et 1-b, démontrent clairement à quel point sont notables les divergences d'interprétation des deux auteurs précités, tant en ce qui concerne la nature des transformations structurales susceptibles d'intervenir, que les températures auxquelles elles sont sensées se produire et les compositions des phases concernées. En outre, deux remarques importantes doivent être formulées :

- dans le diagramme de la figure 1-a, les domaines d'existence des solutions solides γ_{Fe} et γ_{Mn} aux températures élevées ne sont pas différenciés, alors que ces phases possèdent des structures cristallographiques différentes (voir tableaux I et II),
- dans le diagramme de la figure 1-b, la variété allotropique δ du manganèse n'est pas prise en compte et de ce fait, il n'est pas fait mention non plus du domaine d'existence des solutions solides δ_{Mn}.

* Pour terminer ce rappel sur le comportement théorique des alliages binaires Fe - Mn, il convient également de noter que les alliages à teneur en soluté manganèse inférieure à 30 % at. se comportent pratiquement de façon différente de celle prévue par les diagrammes d'équilibre évoqués précédemment. Un diagramme métastable a donc été tracé (17), qui est essentiellement caractérisé par deux types de transformation martensitique (fig. 1-c).

Ainsi, selon la teneur en soluté qu'elles contiennent, les solutions solides du type γ_{Fe} peuvent évoluer :

- soit en phase α' de structure cubique centrée,
- soit en phase ε de symétrie hexagonale.

On notera que, pour des teneurs en manganèse comprises entre 10 et 15 % at., les deux transformations martensitiques peuvent successivement intervenir.

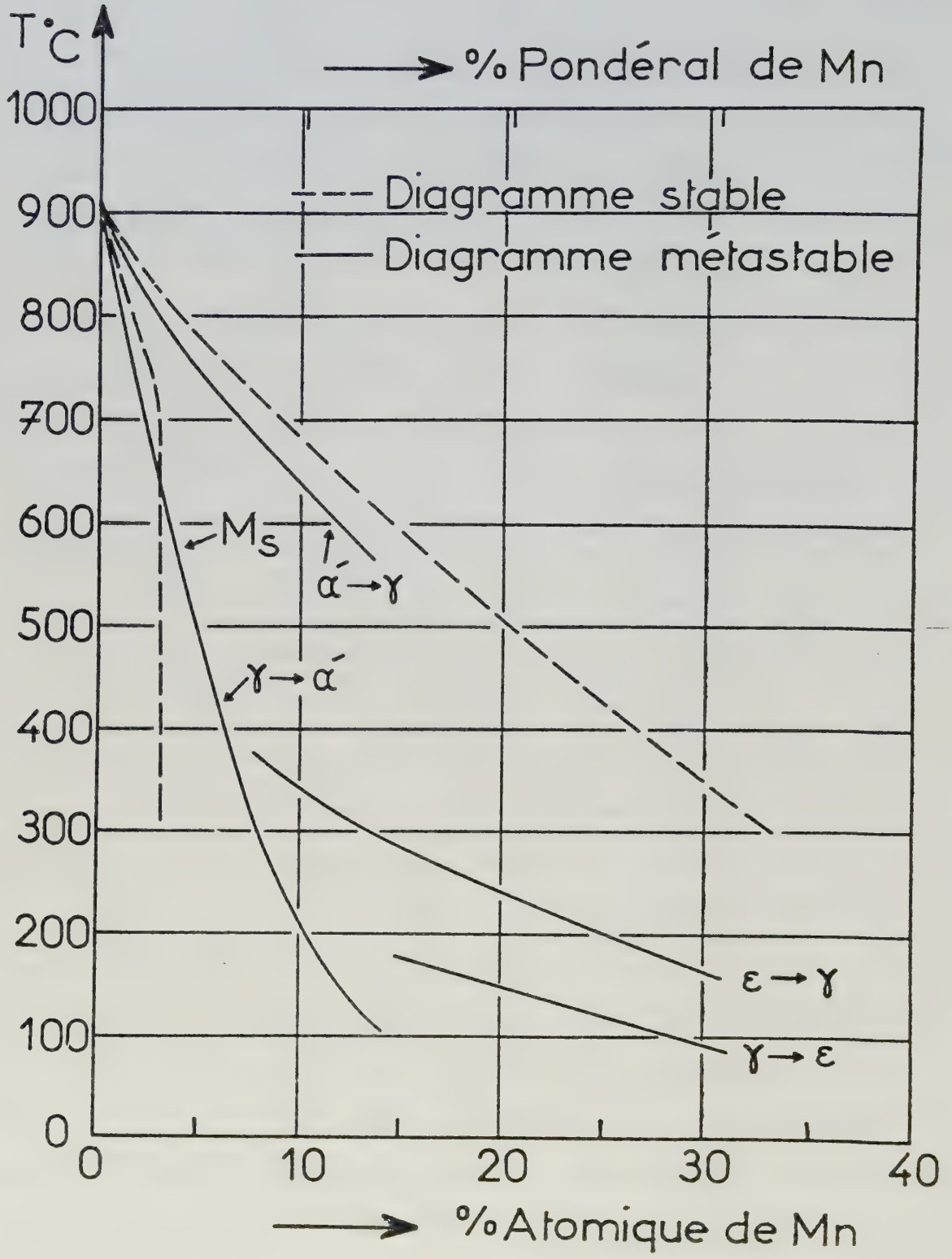


Fig. 1-c : Diagrammes métastable et stable Fe - Mn d'après HANSEN.

Dans un premier temps, après avoir étudié le comportement au frittage du fer et du manganèse purs, sous hydrogène, nous avons analysé les phénomènes intervenant lorsque l'on mélange ces deux types de poudres, en proportions variables couvrant l'ensemble du diagramme d'équilibre Fe - Mn. Ceci a permis de montrer que la densification de tels agglomérés est principalement contrôlée par des réactions chimiques et des processus diffusionnels. Par étude thermogravimétrique, nous avons analysé le rôle exercé, aussi bien par la réduction de l'oxyde Fe_3O_4 en présence d'hydrogène que par l'oxydation du manganèse.

En outre, si la mobilité des divers atomes différe notablement, il peut se développer un effet KIRKENDALL qui se traduit habituellement par un gonflement de l'échantillon et la création d'une porosité de seconde espèce lesquels s'opposent à la densification de l'aggloméré. Dans le but de vérifier l'intervention de tels phénomènes, nous avons réalisé des couples de diffusion entre les deux métaux de base ; ces couples ont été ensuite étudiés par microscopie optique et microanalyse à la sonde électronique ; ceci a permis de mettre en évidence de façon qualitative des différences de mobilité notables entre atomes de fer et de manganèse. De plus, nous avons essayé de montrer l'influence des différentes variétés allotropiques du manganèse sur l'éventuelle incidence de l'effet KIRKENDALL.

D'autre part, lorsqu'un effet KIRKENDALL intervient, il se manifeste avec une amplitude maximale pour une teneur directement liée à la taille relative de granules des poudres

utilisées ; nous avons donc essayé de confronter nos résultats expérimentaux avec ceux prévus par un modèle conduisant à une telle évaluation.
Par ailleurs, nous avons tenté de vérifier si l'addition d'une faible quantité de manganèse amenait une modification de l'aptitude au frittage en phase γ par rapport à celle que présente le fer pur, pour lequel des travaux antérieurs (19) ont montré que la transformation Fe_α / Fe_γ provoquait un net ralentissement du frittage.

Dans un second temps, à partir d'échantillons préalablement densifiés, nous avons étudié les différentes transformations intervenant à l'état solide dans le système fer - manganèse, afin de les comparer à celles prévues par les diagrammes d'équilibre précédemment présentés. Dans le cas d'alliages riches en fer, nous avons considéré les deux types de transformation martensitique conduisant à la formation des phases α' et ε ; par ailleurs, nous avons tenté de préciser, par des mesures de susceptibilité magnétique, la nature de l'anomalie dilatométrique intervenant en phase austénitique à "basse température", cette dernière ne pouvant être liée à une transformation structurale classique.
Dans le cas d'alliages riches en manganèse, nous nous sommes efforcé de déterminer un tracé plus probable du diagramme d'équilibre, tenant compte à la fois des diagrammes précédemment proposés par GAYLER et HANSEN et d'autre part, de nos propres résultats expérimentaux, basés sur des mesures

effectuées sur des couples de diffusion et par analyse thermique différentielle.

Dans un dernier temps, nous avons porté notre attention sur les processus de frittage intervenant dans le système ternaire fer - manganèse - carbone pour des teneurs se rapprochant de celles rencontrées dans les aciers industriels élaborés de façon conventionnelle ; pour cela, nous avons dû employer une atmosphère de traitement non réductrice (argon) de manière à éviter tout phénomène de décarburation.
Nous avons d'abord étudié le frittage des systèmes binaires Fe - C et Mn - C dans cette atmosphère inerte avant d'aborder l'étude du frittage des mélanges pulvérulents Fe - Mn - C ; ceci nous a permis de mieux cerner le rôle spécifique du carbone en présence des deux autres constituants. En outre, dans cette même atmosphère, nous avons examiné le comportement de mélanges pulvérulents Fe - Mn afin de mieux préciser le rôle exercé, lors du frittage, par les oxydes de fer qui persistent en raison de l'utilisation d'une atmosphère non réductrice. Nous avons tenté de déterminer dans quelle mesure la densification,des agglomérés élaborés à partir de mélanges Fe - Mn - C, restait contrôlée par des réactions chimiques (réduction par le carbone et oxydation) ainsi que par des processus diffusionnels ; enfin, nous avons cherché à préciser l'influence de la solubilité, à basse température,

du carbone dans le manganèse (par rapport à celle de cet interstitiel dans le fer) et d'évaluer l'effet de ce facteur sur le comportement au frittage des mélanges ternaires.

CHAPITRE I

MATERIAUX ET METHODES EXPERIMENTALES

I - 1 - Matériaux utilisés

I - 1 - 1 - Poudre de fer

Nous avons employé essentiellement la poudre de fer préparée par la Société "ONIA" (poudre d'origine carbonyle). Les granules de cette poudre ont une forme sensiblement sphérique et un diamètre moyen de 4 µm. La composition chimique de cette poudre est la suivante :

% Fer 99,8 à 99,9

% Carbone $\leq$ 0,05

% Oxygène $\leq$ 0,20

% Azote $\leq$ 0,01

Densité apparente : 2,5 à 3 $g.cm^{-3}$

Densité après tassement : 4,3 à 4,6 $g.cm^{-3}$

I - 1 - 2 - Poudre de manganèse

Nous avons principalement utilisé de la poudre de manganèse fournie par la Société "BAUDIER". Elle est obtenue par dépôt électrolytique à partir d'une solution de sulfate de manganèse, suivi par un processus de broyage. Sa morphologie est irrégulière et assez éloignée de la forme sphérique, la taille moyenne des particules étant de l'ordre de 5 µm.

La composition chimique de cette poudre est la suivante :

% Manganèse > 98,3

% Carbone $\leq$ 0,02

% Oxygène $\leq$ 0,5

% Azote $\leq$ 0,01

% Soufre < 0,05

Densité apparente : 2 $g.cm^{-3}$

Densité après tassement : 2,5 $g.cm^{-3}$

I - 1 - 3 - Poudre de carbone

La poudre de carbone, mise en oeuvre pour la préparation des mélanges Fe -C, Mn - C et Fe - Mn - C, est celle élaborée par la Société "LONZA". Cette poudre est obtenue à partir de graphite naturel ultra-pur traité à haute température. La morphologie de cette poudre est irrégulière ; le diamètre moyen des granules était,dans ce cas,voisin de 22 µm.

I - 1 - 4 - Mélanges

A partir de ces différentes poudres, nous avons préparé les mélanges suivants :

- Fer "ONIA" associé au manganèse "BAUDIER",
- Fer "ONIA" associé au carbone "LONZA",
- Manganèse "BAUDIER" associé au carbone "LONZA",
- Fer "ONIA" associé au manganèse "BAUDIER" et au carbone "LONZA".

I - 2 - Méthodes expérimentales

I - 2 - 1 - Préparation des agglomérés

Pour réaliser l'étude des agglomérés Fe - Mn, nous avons porté, dans un premier temps, notre intérêt sur la totalité du diagramme Fe - Mn, nous concentrant ensuite sur les teneurs correspondant au domaine d'existence de la zone biphasée $\alpha_{Fe} + \gamma_{Fe}$. Dans cette optique, différents mélanges ont été préparés avec une attention particulière pour les valeurs correspondant à cet intervalle d'étude privilégié.

Ces poudres ont été mélangées pendant quatre heures dans un appareil du type "TURBULA". La mise en forme des agglomérés a été effectuée par compression uniaxiale des mélanges de poudre, sans aucune addition de liant, dans des matrices flottantes sous 500 MPa, permettant d'obtenir :

- soit des parallélépipèdes de :
  20 x 5 x e (mm) (essais dilatométriques)
  10 x 5 x e (mm) (couples de diffusion)
  e ... étant compris entre 2 et 5 mm suivant le type d'essai envisagé,
- soit des pastilles de 20 mm de diamètre et de 5 mm d'épaisseur (examens diffractométriques)
- soit des cylindres de 6 mm de diamètre et de 10 mm de hauteur (analyse thermique différentielle).

Pour certains échantillons fortement chargés en manganèse ainsi que pour cet élément pur, la compression uniaxiale a été suivie d'une compression isostatique sous 1000 MPa.

I - 2 - 2 - Etude dilatométrique

Le frittage des agglomérés a été étudié à l'aide d'un dilatomètre à haute température, ADAMEL type D.H.T. 60 modèle II, qui permet de suivre l'évolution dimensionnelle des échantillons durant des traitements thermiques anisothermes ou isothermes, et ceci sous différentes atmosphères. L'échantillon prend place au centre d'un four permettant d'atteindre une température maximale de 1400°C. La température est relevée à l'aide d'un thermocouple Pt - Pt / Rh à 10 % ; la soudure chaude est située au voisinage de la face inférieure de l'échantillon. Les variations dimensionnelles sont transmises à un trépied optique, par l'intermédiaire d'un poussoir en alumine ; ces variations doivent en fait être corrigées de la dilatation du système support-poussoir en alumine (ce qui justifie la notation utilisée en ordonnée sur les courbes dilatométriques qui seront décrites ultérieurement). Un coefficient d'amplification de 300 a été utilisé pour la majorité des essais effectués , soit en condition anisotherme jusqu'à une température de 1200°C, soit en condition isotherme. Afin de préciser certains phénomènes de faible amplitude, nous avons parfois utilisé un coefficient d'amplification de 500.

Pour déterminer précisément les températures de transformation des alliages densifiés, ainsi que certains phénomènes se développant au cours des deuxièmes cycles anisothermes, nous avons utilisé un dilatomètre ADAMEL type D.C. 2 équipé d'un capteur inductif de déplacement lui-même relié à un enregistreur X - Y : le facteur d'amplification adopté pour les $\delta\ell$ était de 1000. Cet appareil est équipé d'un montage différentiel avec un étalon de pyros. Le four permet d'effectuer

des cycles thermiques jusqu'à 1000°C. Deux types de gaz ont été utilisés lors des essais dilatométriques : hydrogène "U" (dynamique) et argon "U" (statique). Les vitesses de chauffage et de refroidissement étaient respectivement de 300°C/h.

I - 2 - 3 - Etude thermomagnétométrique

Les études par thermomagnétométrie, qui permettent de mettre en évidence les transitions du type ferromagnétique $\rightleftarrows$ paramagnétique, ou de suivre certaines variations de la susceptibilité magnétique qui affectent éventuellement les échantillons étudiés, ont été effectuées à l'aide d'un thermomagnétomètre CHEVENARD-ADAMEL comportant un enregistrement photographique et une enceinte étanche. L'intensité d'aimantation est estimée à partir de la force d'attraction exercée sur l'échantillon (lorsqu'il est à l'état ferromagnétique) par un aimant permanent créant au niveau de l'échantillon un champ de l'ordre de 40 Oersteds. Pour ce faire, les mélanges pulvérulents sont tassés dans des tubes de silice non scellés puis subissent plusieurs cycles thermiques. Ces cycles ont été effectués sous atmosphère protectrice d'hydrogène "U" dynamique ou d'argon "U" statique.

Certains phénomènes observables à basse température, sur les courbes de dilatométrie à partir d'échantillons Fe - Mn de structure austénitique, nous ont conduit à réaliser des mesures précises de susceptibilité magnétique. Ces essais ont été réalisés au Laboratoire de Matériaux de l'E.N.S.I.E.G. à Grenoble grâce à l'amabilité de Monsieur le Professeur FRUCHART ; ils ont consisté en la mesure de χ_m

par la méthode de FARADAY basée sur la mesure de la force magnétique s'exerçant sur l'échantillon dans un champ magnétique non uniforme. L'appareillage, entièrement réalisé à l'E.N.S.I.E.G., comprenait une balance de zéro et un transformateur différentiel faisant office de détecteur de déplacement.

I - 2 - 4 - Etude radiocristallographique

Les diagrammes de diffraction ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre à compteur SIEMENS. Compte tenu de la nature des éléments étudiés, nous avons utilisé concurremment deux anticathodes :

- une anticathode de fer ($\lambda_{K\alpha_1\ \alpha_2}$ = 1.937 Å) dont le rayonnement X a été excité sous 25 kV et 18 mA ; le spectre d'émission a été filtré par une lame de manganèse. Ceci nous a permis de suivre l'homogénéisation des mélanges pulvérulents Fe - Mn et, celle-ci terminée, de caractériser la structure cristallographique des alliages binaires ainsi obtenus. La vitesse d'exploration adoptée a été de 0,5°/mn.
- une anticathode de cobalt dont le rayonnement caractéristique ($\lambda_{K\alpha_1\ \alpha_2}$ = 1.7902 Å) a été excité sous 30 kV et 40 mA et filtré par une feuille de fer. Cette anticathode nous a permis d'étudier, dans des conditions expérimentales encore satisfaisantes, le système Fe - Mn - C. La vitesse d'exploration adoptée a été la même que dans le cas précédent.

I - 2 - 5 - Analyse thermique différentielle

Les essais ont été effectués au moyen d'un appareil ADAMEL type A.T.D. 67 modèle II relié à un enregistreur SEFRAM type servorac. Cet appareil nous a permis de préciser les points de transformation des alliages fortement chargés en manganèse et d'étudier les phénomènes de faible intensité intervenant éventuellement à basse température. Il permet de travailler jusqu'à une température de 1200°C. Les enregistrements simultanés des courbes $T = f(t)$ et $\Delta T = f(t)$ ont été obtenus grâce à un système de mesure comportant des thermocouples en Pt - Pt / Rh 10 % placés au coeur des échantillons. Les étalons sont en pyros ; l'atmosphère protectrice utilisée en régime statique est de l'argon "U". Nous avons adopté des vitesses de chauffe et de refroidissement de 300°C/h. Les sensibilités employées étaient :

- Θ = 10 mV
- $\Delta\ \Theta$ = 0,1 mV

} à pleine échelle (25 cm)

La vitesse de déroulement du papier est de l'ordre de 2,5 mm/mn.

I - 2 - 6 - Analyse thermogravimétrique

Les phénomènes faisant intervenir une variation de masse (tels que : réduction, oxydation et dégazage) ont été mis en évidence par analyse thermogravimétrique sur une

thermobalance ADAMEL type 59 modèle 2 qui autorise une température maximale de 1000°C, relevée grâce à un thermocouple Pt - Pt / Rh 10 %. Les vitesses de chauffe et de refroidissement étaient de l'ordre de 300°C/h. Deux atmosphères protectrices ont été utilisées : argon "U" et hydrogène "U", en régime dynamique, dont le débit était de l'ordre de 150 cm^3 par minute. Les sensibilités étaient de l'ordre de 4 - 6 mm/mg suivant les phénomènes à étudier.

I - 2 - 7 - Analyses à la microsonde de CASTAING

Pour étudier l'interdiffusion chimique des éléments Fe et Mn , et l'effet KIRKENDALL qui semble se manifester en dilatométrie, nous avons utilisé la microsonde électronique du type CASTAING fabriquée par CAMECA ; chaque couple de diffusion a subi un balayage linéaire. Les signaux émis par le spectromètre sont transmis à un enregistreur qui comptabilise le nombre d'impulsions ; d'autre part, ces mêmes signaux peuvent être corrigés par la méthode de ZAF (par rapport à un étalon de référence) de façon à obtenir la teneur exacte en chaque élément. Nous avons ainsi pu tracer les courbes concentration-distance, et vérifier nos hypothèses déduites de l'étude dilatométrique.

Outre la diffusion chimique, nous avons étudié l'homogénéité d'échantillons monophasés à température ambiante pour évaluer l'évolution de la teneur en manganèse entre la surface et le coeur de ces échantillons.

I - 2 - 8 - Traitements thermiques

Aux fins :

- de réaliser des échantillons voisins de l'état massif à partir d'agglomérés,
- de suivre l'évolution des alliages au cours du frittage pour étude ultérieure par radiocristallographie,
- d'obtenir des couples de diffusion traités à différentes températures,

deux types de fours ont été utilisés :

* un four ADAMEL type T.C.R. 50 H 2 permettant de travailler jusqu'à 1400°C sous atmosphère protectrice,
* un four ADAMEL type T 5 permettant de travailler jusqu'à 1050°C sous atmosphère protectrice.

Les différents traitements ont été effectués soit sous hydrogène "U" soit sous argon "U". Les vitesses de chauffe et de refroidissement étaient de l'ordre de 300°C/h.

I - 2 - 9 - Examens micrographiques et microfractographiques

Ces examens ont été effectués en général sur les sections transversales des échantillons, après traitement thermique. Les surfaces ont été préparées par abrasion mécanique au papier émeri suivi d'un polissage à l'alumine "3 heures" puis "24 heures". Les structures micrographiques

ont été révélées par attaque chimique. Dans le cas d'échantillons frittés, il faut se garder d'utiliser des temps d'attaque trop longs qui risquent de modifier les caractéristiques dimensionnelles des pores encore présents dans l'échantillon. C'est pourquoi, nous avons utilisé différents bains d'attaque suivant la nature des agglomérés (Fe - Mn, Fe - Mn - C) et de leur teneur en manganèse, à savoir :

Bain I : "nital" à 4 % NO_3H,
pour les teneurs en manganèse inférieures à 12 % ainsi que pour les alliages Fe - Mn - C de structure martensitique.

: "nital" à 8 % NO_3H,
pour les teneurs allant jusqu'à 25 % Mn et supérieures à 65 % Mn.

Bain II : "picral" : 5 cm^3 d'acide chlorhydrique
: 1 g d'acide picrique
: 100 cm^3 d'éthanol
ce bain donne des résultats convenables pour les alliages Fe - Mn titrant de 30 à 65 % Mn ainsi que pour les alliages Fe - Mn - C de structure austénitique.

Bain III : "picrate" de sodium : 2 g d'acide picrique
: 25 g de soude (Na OH)
: 100 cm^3 d'eau
ce bain, utilisé bouillant, permet aisément de mettre en évidence, par une coloration noire, la cémentite présente dans les alliages Fe - C et Fe - Mn - C.

Un microscope à balayage type JEOL - 35 modèle A a permis un examen approfondi des surfaces de rupture de frittés et de la morphologie des poudres de base.

I - 2 - 10 - Dosage du carbone

Après frittage d'agglomérés Fe - Mn - C à différentes teneurs en carbone et en manganèse, il nous a paru important de doser avec précision le carbone restant dans chaque échantillon, et en particulier, de suivre l'évolution de la teneur en carbone en fonction de la teneur en manganèse.

Les dosages de carbone ont été effectués par conductimétrie à l'aide du Carmhograph 12 Wösthoff. On réalise la combustion de l'échantillon étudié dans un four type IRSID sous courant d'oxygène préalablement purifié. Le gaz de combustion, contenant l'anhydride carbonique formé, est homogénéisé et fractionné avant d'arriver à la cellule de mesure remplie - comme la cellule de référence - de soude M/200. La différence de conductibilité entreles ions OH^- et les ions CO_3^{2-} formés lors du dégagement de l'anhydride carbonique permet de déterminer la teneur en carbone dans l'échantillon étudié.

CHAPITRE II

ETUDE DU FRITTAGE DE MELANGES PULVERULENTS FER - MANGANESE. EFFET KIRKENDALL

Avant de préciser les phénomènes intervenant au sein des alliages Fe - Mn, nous allons étudier le comportement lors du frittage des éléments purs, fer et / ou manganèse.

II - 1 - Etude du frittage des poudres de fer et manganèse

II - 1 - 1 - Morphologie des poudres

Les morphologies de ces poudres qui ont été déterminées par microscopie à balayage (fig. 2 a et b) sont sensiblement différentes : les particules de fer apparaissent sphériques et de surface lisse ; par contre, les granules de manganèse sont de forme et de taille plus irrégulières ; ils présentent une surface assez tourmentée.

II - 1 - 2 - Etude dilatométrique

Les essais dilatométriques anisothermes ont été réalisés sous atmosphère d'hydrogène "U". Les vitesses de chauffe et de refroidissement programmées étaient de 300°C/h avec une température maximale de 1200°C, inférieure aux points de fusion des deux matériaux (fer : T_f = 1539°C ; manganèse : T_f = 1245°C).

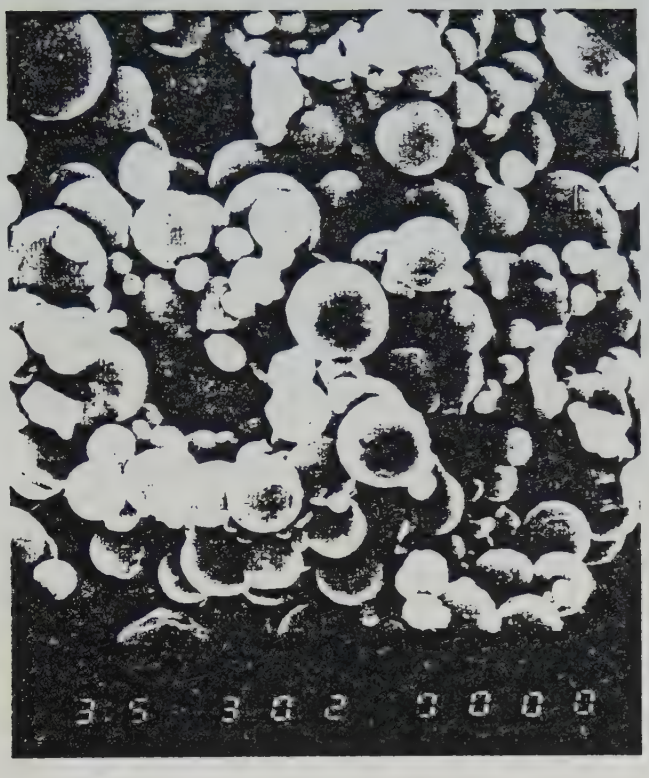


Fig. 2-a : Poudre de fer ONIA (x 3000).

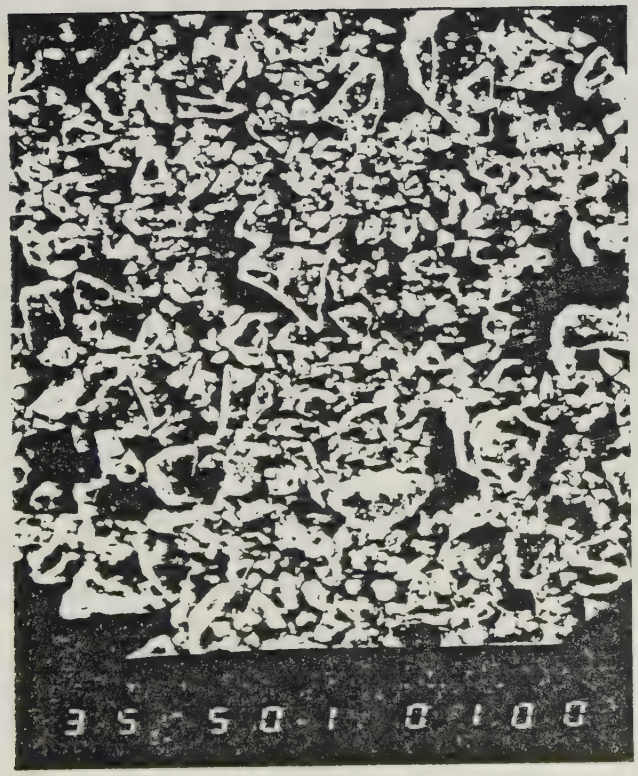


Fig. 2-b : Poudre de manganèse BAUDIER (x 500).

a) Cas du fer

La courbe dilatométrique du frittage du fer pur est représentée sur la figure 3. Au chauffage on observe une première contraction à 220°C, s'achevant vers 350°C. La température seuil de frittage se situe vers 420°C. Le retrait se poursuit de façon régulière jusqu'à la température de 910°C (point A_{C3}), où l'on observe une brusque contraction isotherme correspondant à la transformation $\alpha \rightarrow \gamma$. Par la suite, on observe essentiellement la dilatation thermique de l'austénite ; ensuite le retrait reprend très légèrement à partir de 1100°C. Au refroidissement, la transformation inverse $\gamma \rightarrow \alpha$ est facilement mise en évidence, l'hystérèse étant assez faible : $A_{r3} \approx 905°C$. La majorité du retrait se situe avant le point A_{C3}. La valeur du retrait acquis au cours du refroidissement est pratiquement négligeable.

b) Cas du manganèse

Au cours du chauffage (fig. 4),on n'observe en-deçà de 400°C, que la dilatation thermique de l'échantillon qui est plus importante que dans le cas du fer (α : $Mn_\alpha = 37.10^{-6}°C^{-1}$, α : $Fe_\alpha = 11,9.10^{-6}°C^{-1}$). Le retrait débute vers 400°C pour s'interrompre à la température de 730°C qui correspond à la transformation $Mn_\alpha \rightarrow Mn_\beta$. Entre cette température et 920°C, on n'observe que la dilatation thermique de cette phase β ; le retrait reprend alors avant de s'interrompre de nouveau du fait de la transformation $Mn_\beta \rightarrow Mn_\gamma$ à 1090°C.

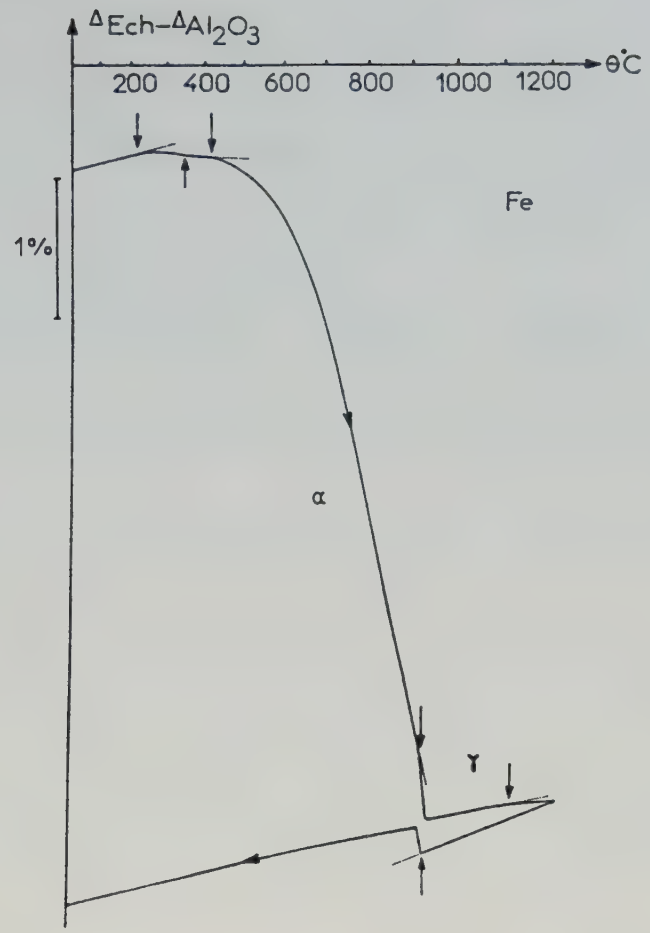


Fig. 3 : Courbe dilatométrique anisotherme obtenue lors du premier cycle pour le fer ONIA.

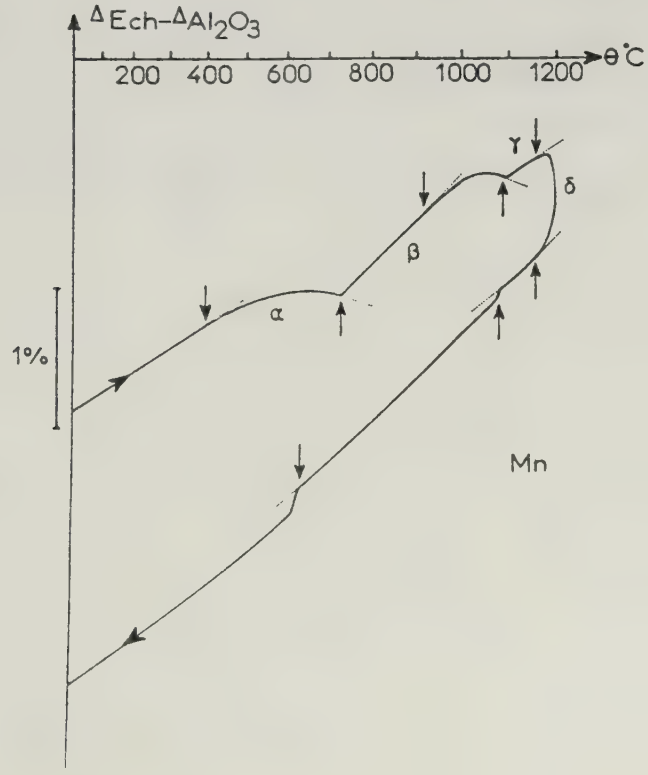


Fig. 4 : Courbe dilatométrique anisotherme obtenue lors du premier cycle pour le manganèse BAUDIER.

Dans l'intervalle des températures correspondant au domaine d'existence de la structure γ aucun retrait sensible ne se manifeste. Par contre, après la transformation $Mn_{\gamma} \rightarrow Mn_{\delta}$, à 1160°C, l'échantillon recommence à fritter et le retrait s'accélère fortement avant d'atteindre la température maximale de 1200°C.

Durant le refroidissement, la vitesse du retrait est fortement ralentie après le passage de la transformation $Mn_{\delta} \rightarrow Mn_{\gamma}$ ($\Theta \# 1160°C$). Le changement de pente de la courbe faisant suite à la transformation $Mn_{\gamma} \rightarrow Mn_{\beta}$ est dû au nouveau coefficient de dilatation thermique de cette phase. La transformation $Mn_{\beta} \rightarrow Mn_{\alpha}$ à 635°C s'accompagne d'une contraction relativement importante par rapport à celle observée lors de la transformation $Mn_{\gamma} \rightarrow Mn_{\beta}$.

II - 1 - 3 - Etude thermogravimétrique

Pour ces essais, nous avons également opéré avec des vitesses de chauffage et de refroidissement de 300°C/h et sous une atmosphère protectrice d'hydrogène "U".

a) Cas du fer (fig. 5-a)

Jusqu'à 220°C, il n'y a pas de changement de masse de l'échantillon, la courbe étant pratiquement horizontale. Au-delà de cette température, on peut observer une perte de masse relativement brusque correspondant à la réduction par l'hydrogène des oxydes superficiels ($Fe_3 O_4$). Cette réduction se poursuit jusqu'à 350°C, température au-delà de laquelle on n'observe plus de phénomènes faisant intervenir une variation de masse de l'échantillon.

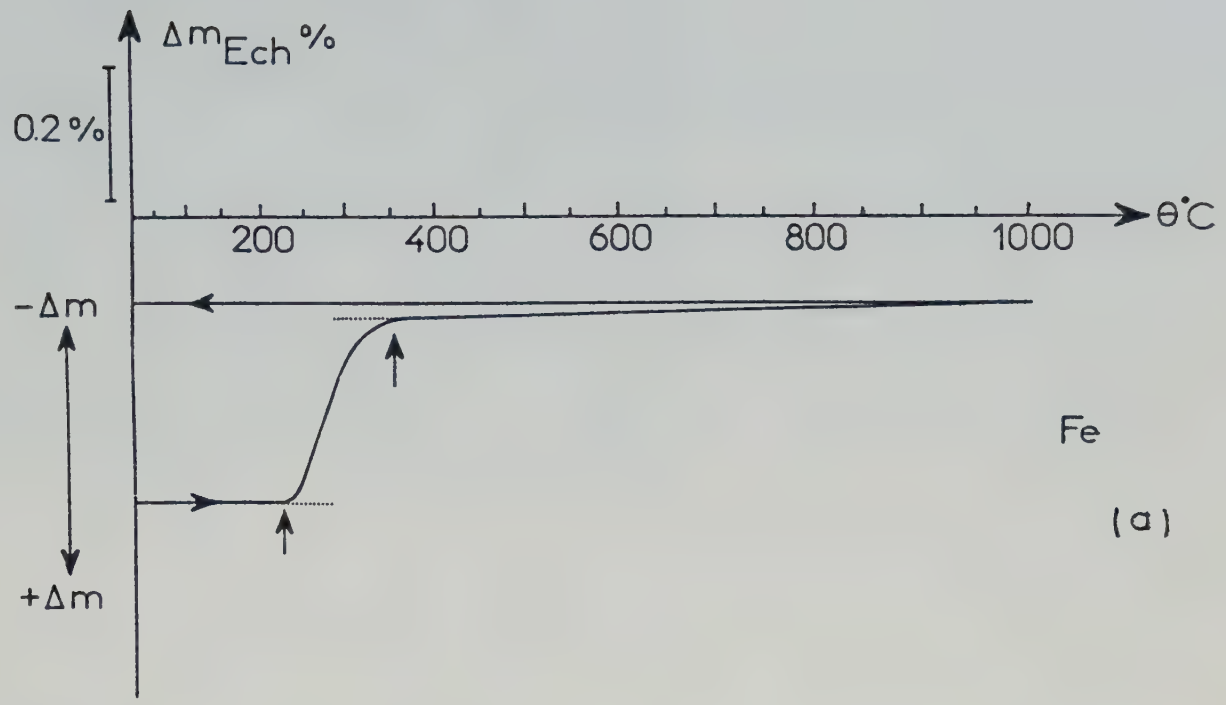


Fig. 5-a : Courbe thermogravimétrique du fer.

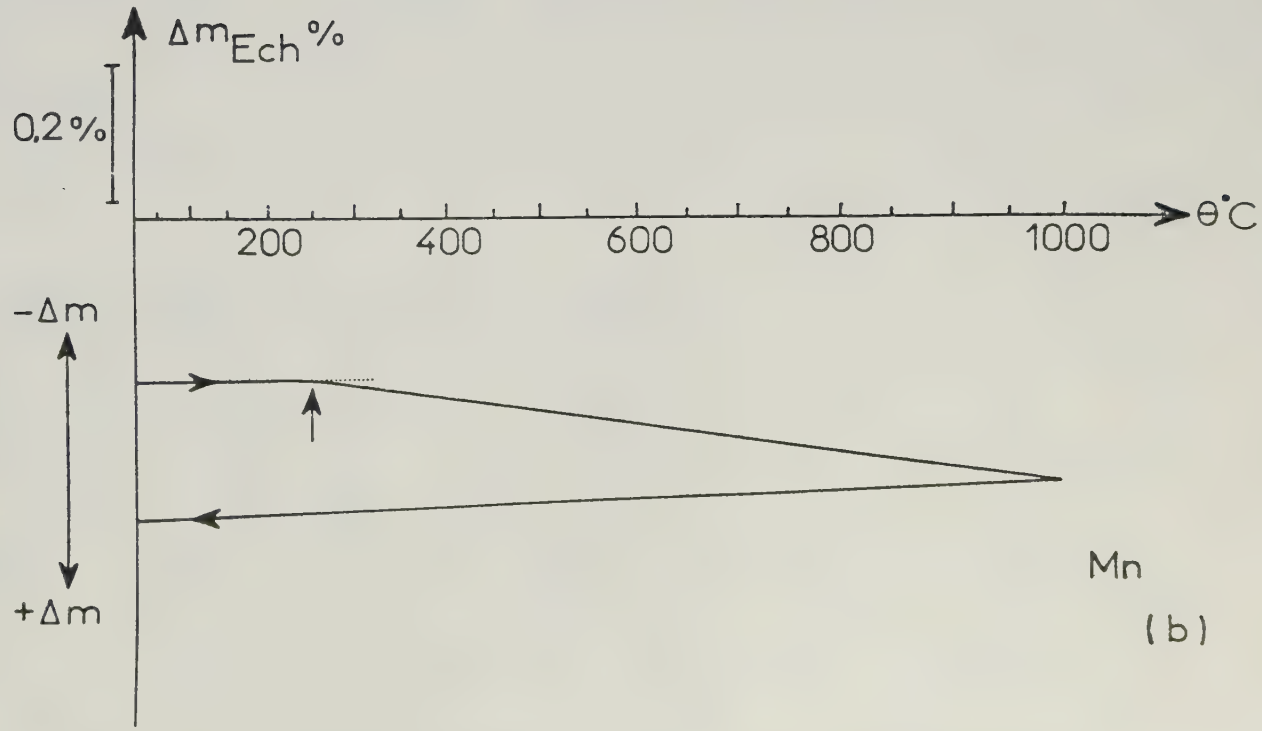


Fig. 5-b : Courbe thermogravimétrique du manganèse.

b) Cas du manganèse (fig. 5-b)

Le seul phénomène notable observable sur la courbe thermogravimétrique du manganèse est un gain de masse débutant vers 250°C et se poursuivant jusqu'à la température maximale (1000°C). L'oxydation du manganèse, qui est responsable de cette augmentation de masse se poursuit donc continuement au cours du frittage de cet élément ; elle est due à la présence de vapeur d'eau dans l'hydrogène (5 vpm) : en effet, on peut constater que, même sous atmosphère réductrice d'hydrogène, il n'y a pas réduction de l'oxyde de manganèse ; au contraire, on observe l'oxydation du manganèse qui, réagissant avec la vapeur d'eau présente, forme l'oxyde MnO thermodynamiquement très stable.

II - 1 - 4 - Etude micrographique

a) Cas du fer

Après un cycle thermique jusqu'à 850°C au-dessous du point A_{C3} (fig. 6-a), on remarque que la porosité est située principalement aux joints des grains, dont la taille est analogue à celle des particules de la poudre de départ.

La micrographie (fig. 6-b) correspond à un échantillon chauffé jusqu'à 1200°C, température supérieure à celle du point A_{C3} ; nous constatons qu'il y a eu grossissement du grain. De ce fait, la porosité se trouve concentrée au sein des grains qui présentent un aspect très tourmenté, caractéristique d'une structure α résultant de la transformation $Fe_\gamma \rightarrow Fe_\alpha$ (hérédité structurale).

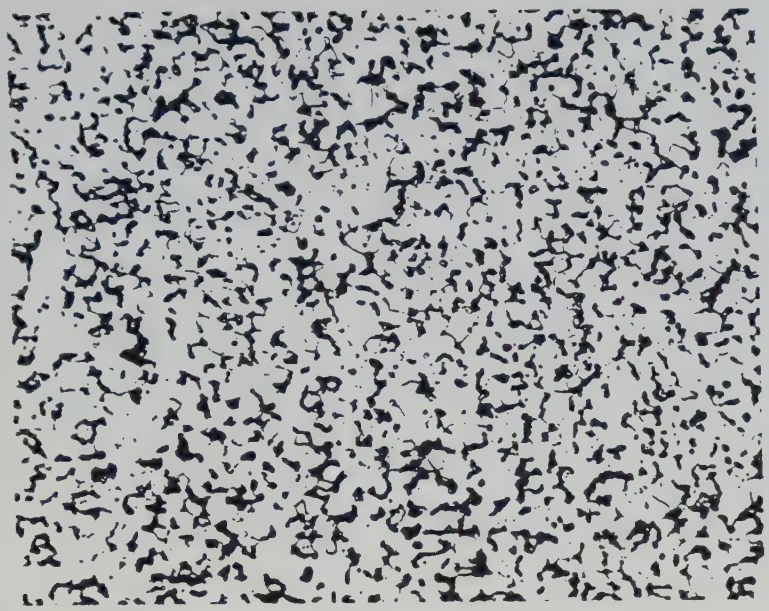


Fig. 6-a : Fer après un cycle à 850°C (x 500).

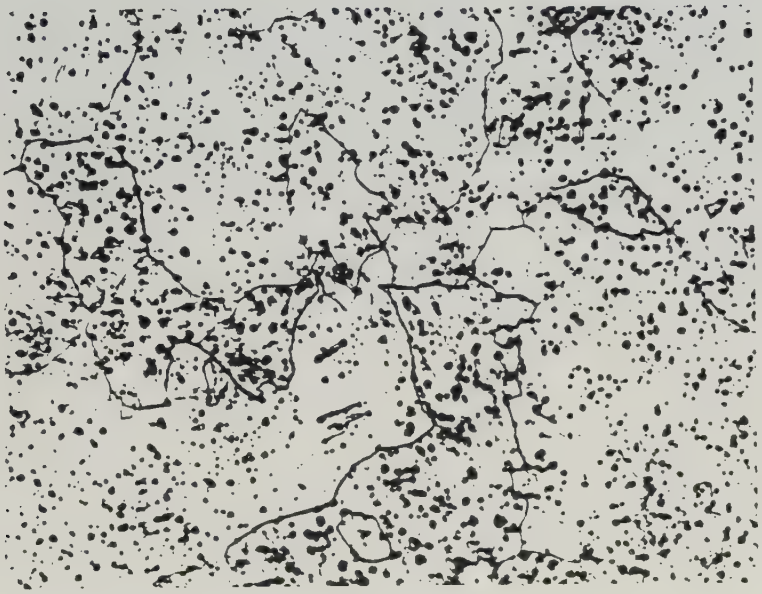


Fig. 6-b : Fer après un cycle à 1200°C (x 500).

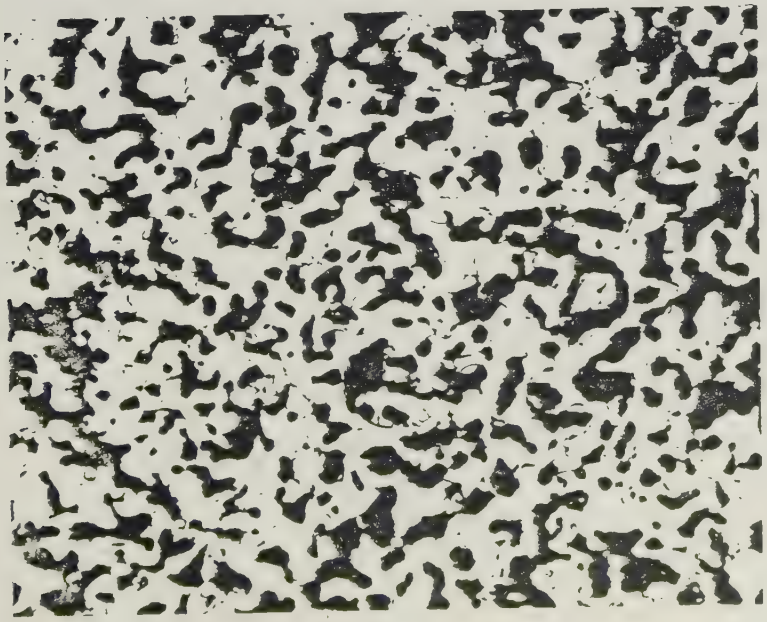


Fig. 7 : Manganèse après un cycle à 1200°C (x 500).

b) Cas du manganèse

Après un cycle thermique jusqu'à 1200°C, la porosité résiduelle est très importante, comme le montre la figure 7. Il est toujours délicat de polir et d'attaquer correctement des échantillons mal densifiés ; malgré ceci, il nous a quand même été possible de révéler les joints des grains dont la morphologie et la taille sont, par ailleurs, sensiblement identiques à celles des granules de départ.

II - 1 - 5 - Discussion

A l'aide des résultats précédemment décrits, il va nous être maintenant possible d'interpréter les phénomènes constatés, lors du frittage, sur les courbes dilatométriques des éléments purs considérés.

a) Cas du fer

Le début de contraction observable à partir de 220°C sur la courbe dilatométrique (fig. 3) correspond, sur la courbe thermogravimétrique (fig. 5-a), à la perte de masse s'initiant à la même température, et s'achevant à 350°C, température où l'on observe sur la courbe dilatométrique un ralentissement du retrait. Ce phénomène, dû à la réduction de l'oxyde superficiel Fe_3O_4 suivant la réaction :

$$Fe_3O_4 + 4\,H_2 \rightarrow 3\,Fe + 4\,H_2O$$

permet donc un rapprochement des centres géométriques des granules, d'où la contraction observable à compter de 220°C.

La réduction préalable des oxydes permet de substituer aux contacts Fe_3O_4 / Fe_3O_4, des contacts directs Fe / Fe permettant - par ce biais - au frittage de s'initier à cette température.

Le frittage devient notable à partir de 420°C et se poursuit régulièrement avant que ne soit atteinte la température de la transformation $Fe_\alpha \rightarrow Fe_\gamma$. Le ralentissement notable du frittage au-delà de 910°C est à attribuer au brutal grossissement du grain intervenant en phase γ.

Aux températures relativement basses, la porosité s'élimine par diffusion, aux joints des grains, des lacunes émises par les pores. La figure 6-a a montré que les pores étaient principalement situés aux contours des cristaux. Après la transformation austénitique, la porosité se trouve isolée à l'intérieur des grains du fait de leur grossissement (fig. 6-b), donc éloignée des joints. De ce fait, les lacunes devront diffuser en volume avant d'atteindre les "puits" où elles peuvent s'éliminer. Le frittage n'est susceptible de reprendre, en phase γ, que lorsque le coefficient de diffusion en volume D_v devient suffisamment élevé pour permettre l'élimination de la porosité située au coeur des grains : ceci se réalise quand la température atteinte est de l'ordre de 1100°C.

b) Cas du manganèse

L'oxydation continue du manganèse, observable sur la courbe thermogravimétrique (fig. 5-b) aux températures supérieures à 250°C, n'empêche pas le manganèse de diffuser au travers de la pellicule d'oxyde (MnO) recouvrant les granules ;

ce fait peut être observé sur la courbe dilatométrique (fig. 4), où l'on constate que le retrait débute dès 400°C avant de s'interrompre à la transformation $Mn_\alpha \rightarrow Mn_\beta$.

Les mailles cubiques complexes du Mn_α et du Mn_β contiennent respectivement 58 et 20 atomes ; théoriquement on devrait donc observer une expansion lors de la transformation $Mn_\alpha \rightarrow Mn_\beta$, du fait de la structure moins compacte de la phase β. Comme ce n'est pas le cas, on est conduit à supposer que cette expansion est absorbée par la porosité qui reste toujours très importante pour le manganèse (fig. 7). Pour vérifier cette hypothèse, nous avons donc été amené à réaliser des comprimés de manganèse pur par compression isostatique sous 1000 MPa, de façon à réduire le volume total des pores et par conséquent à permettre l'observation de l'expansion due à la formation de la phase β.

La courbe dilatométrique d'un échantillon mis en forme par compression isostatique (fig. 8 courbe a) permet bien d'observer une légère expansion à la transformation $Mn_\alpha \rightarrow Mn_\beta$ (730°C). On remarquera par ailleurs, sur cette même courbe, que la température seuil de frittage est légèrement plus élevée que celle observable dans le cas d'un échantillon comprimé uniaxialement (fig. 8 courbe b) ; de même, le retrait est plus faible. Il a en effet été montré que la valeur du retrait lors du frittage d'agglomérés de poudres métalliques est d'autant plus faible que la pression préalable appliquée à l'échantillon a été plus élevée (19).

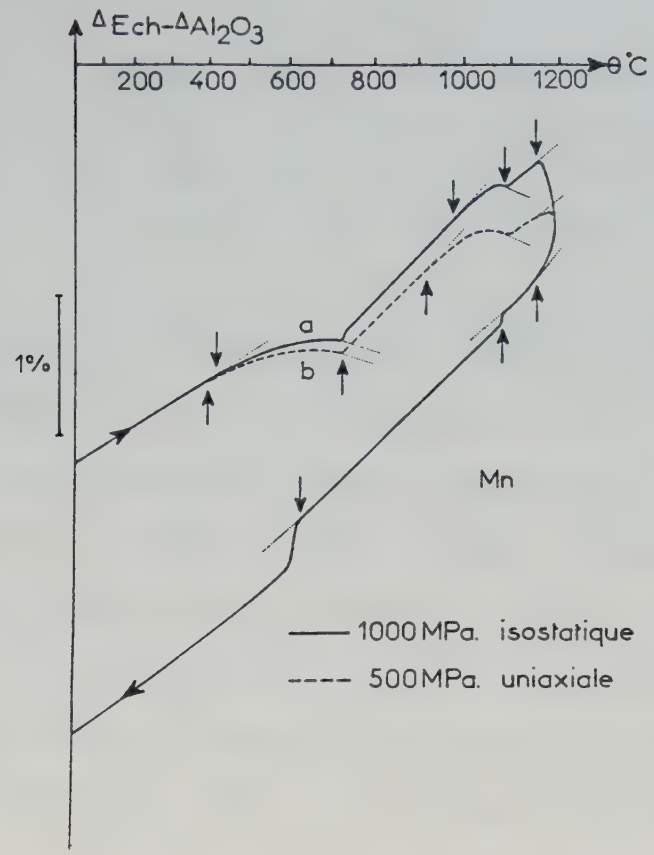


Fig. 8 : Courbe dilatométrique d'un échantillon de manganèse :
a...mis en forme par compression isostatique (1000 MPa).
b...mis en forme par compression uniaxiale (500 MPa).

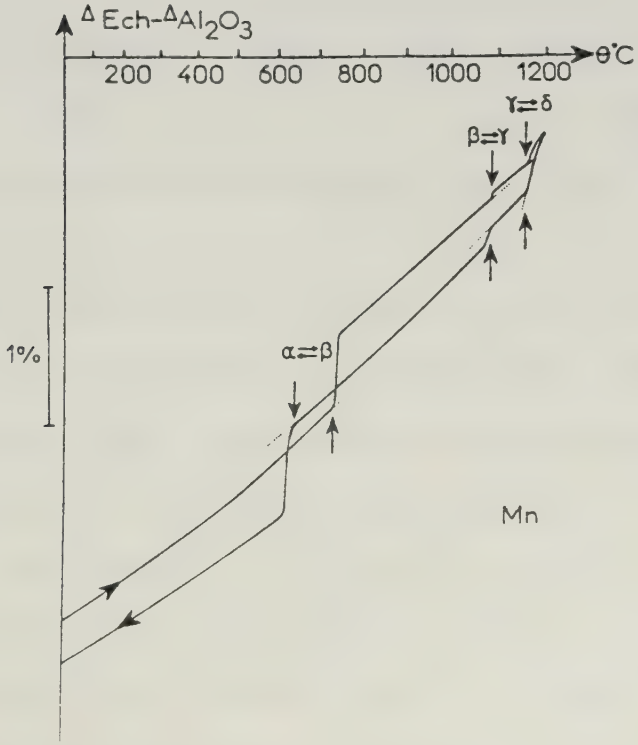


Fig. 9 : Courbe dilatométrique d'un échantillon de manganèse traité 24 h à 1200°C.

Les deux phénomènes qui traduisent une compression plus importante du comprimé (à savoir : retrait plus faible, température de frittage ou de reprise du frittage plus élevée), sont observables à diverses reprises sur les courbes a et b de la figure 8. La température de reprise du frittage en phase Mn_β se situe à une température supérieure de plus de 60°C pour l'échantillon comprimé isostatiquement ; de même, son retrait est plus faible. Les mêmes phénomènes se reproduisent lors de la reprise du frittage en phase Mn_δ.

A cours du chauffage, l'arrêt du frittage qui succède respectivement aux transformations $Mn_\alpha \rightarrow Mn_\beta$ et $Mn_\beta \rightarrow Mn_\gamma$ doit être associé à la modification du coefficient d'autodiffusion caractérisant chacune des variétés allotropiques formées successivement plutôt qu'à une éventuelle modification de la taille des grains ; en effet, comme l'indique la figure 7, les pores demeurent toujours intergranulaires et la taille moyenne des grains reste de l'ordre de grandeur de celle des granules de manganèse de départ.

Pendant le refroidissement, les variations dimensionnelles (contraction), dues aux transformations structurales, sont plus conséquentes pour l'échantillon comprimé isostatiquement, ce fait indiquant sa meilleure densification.

La courbe dilatométrique d'un échantillon de manganèse densifié (par traitement préalable de 24 h à 1200°C) (fig. 9) permet de mieux mettre en évidence, et ceci pour une amplification identique à celle utilisée pour enregistrer les courbes a et b de la figure 8, les variations dimensionnelles accompagnant les trois transformations allotropiques succes-

sives du manganèse, aussi bien au chauffage qu'au refroidissement.

II - 2 - Etude dilatométrique en condition anisotherme de mélanges fer - manganèse

Les essais dilatométriques en condition anisotherme ont été réalisés à partir de mélanges Fe - Mn couvrant toute l'étendue des compositions de façon à suivre l'évolution de la densification en fonction de la concentration en manganèse. Suivant leur teneur, les mélanges étudiés ont été répartis en cinq groupes se distinguant par l'évolution des phénomènes intervenant au cours du frittage.

II - 2 - 1 - Mélanges dont la teneur varie entre 1 et 6 % pds de manganèse

L'examen des courbes dilatométriques de frittage (fig. 10 a, b et c) et (fig. 11 a et b) permet de noter les phénomènes suivants :

- jusqu'à 220°C, uniquement dilatation thermique des échantillons,
- entre 220°C et 350°C, il se produit une contraction attribuable à la réduction de l'oxyde de fer ($Fe_3 O_4$). On remarque que, jusqu'à 420°C, les courbes enregistrées sont très comparables à celle décrite précédemment dans le cas du fer pur,
- la température seuil du frittage se situe à 420°C. Toutefois, pour une teneur en manganèse croissante, on constate une légère diminution de la température de début du frittage,

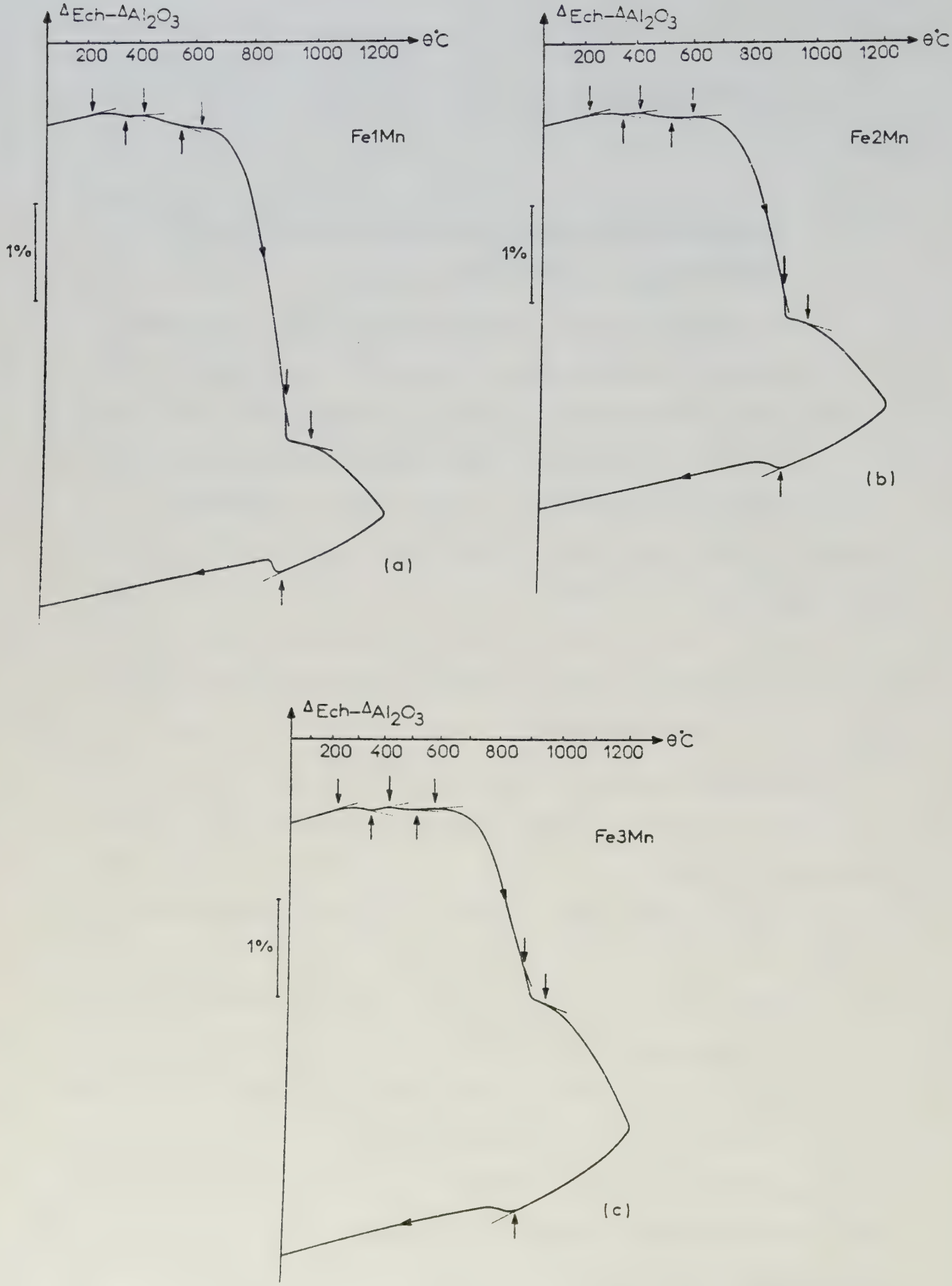


Fig. 10 : Courbes dilatométriques anisothermes obtenues pour les mélanges contenant 1, 2 et 3 % pds de manganèse.

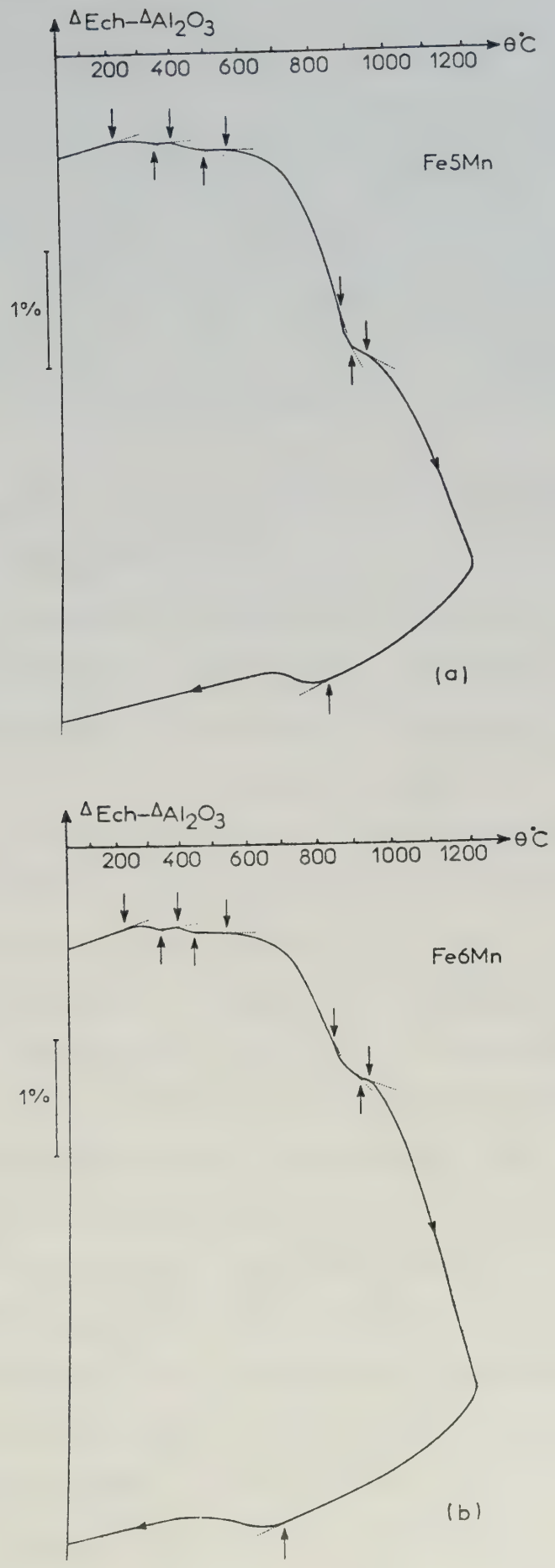


Fig. 11 : Courbes dilatométriques anisothermes obtenues pour les mélanges contenant 5 et 6 % pds de manganèse.

- une perturbation du frittage, en l'occurrence un ralentissement, s'opère vers 550°C et ceci pour une teneur de 1 % en manganèse ; on peut noter que cette température diminue quand le pourcentage en manganèse croît, cette décroissance s'accentuant au-delà de 5 % en manganèse : en effet, cette température est de l'ordre de 440°C pour une teneur de 6 % Mn. Par la suite, il y a reprise notable du frittage à partir de 620°C (pour 1 % de manganèse) et de 540°C (pour 6 % de manganèse). Là encore, la température de cette reprise du frittage est notablement influencée par la teneur en manganèse.
- le frittage se poursuit jusqu'au point de transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ de l'alliage. La valeur du retrait diminue nettement à mesure que la teneur en manganèse augmente,
- la transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ de l'alliage s'accompagne d'une contraction quasiment isotherme. La température caractérisant cette transformation décroît sensiblement au fur et à mesure que la teneur en manganèse croît. Dans le cas des alliages à 5 et 6 % en manganèse, la contraction due à cette transformation est de moins en moins nette, alors que l'intervalle de températures, dans lequel elle se produit, devient de plus en plus étendu jusqu'au point de transformation $Fe_\alpha \rightarrow Fe_\gamma$,
- comparativement au cas du fer pur, pour lequel le retrait observé en phase austénitique est pratiquement nul, du moins pour une température maximale atteinte de 1200°C, un frittage non négligeable intervient en phase austénitique même pour une faible teneur en manganèse (1 %). La température, à laquelle débute ce frittage, diminue lorsque la teneur en manganèse augmente. Le retrait est d'autant plus grand que la teneur en manganèse du mélange considéré est plus importante,

- au refroidissement, on peut observer l'évolution de la transformation $\gamma \rightarrow \alpha$. La température de début de cette transformation décroît considérablement quand la teneur en manganèse croît. La portion de courbe traduisant l'expansion attribuable à cette transformation est de plus en plus étalée quand la teneur de l'aggloméré en manganèse augmente.

II - 2 - 2 - Mélanges dont la teneur varie entre 7 et 11 % pds de manganèse

Pour ce type de mélanges (fig. 12 a, b et c), on observe différents phénomènes dont certains demeurent identiques à ceux constatés dans le cas d'agglomérés moins chargés en manganèse :

- la contraction observée à partir de 220°C est sensiblement moins importante comparativement à celle remarquée dans le cas de mélanges du premier groupe,
- la courbe dilatométrique présente à 340°C un changement de pente, cette dernière demeurant supérieure à celle relative à la dilatation thermique : ceci traduit un gonflement à partir de cette température. La température de début de ce gonflement diminue à mesure que la teneur en manganèse augmente,
- la température seuil de frittage varie entre 400°C et 370°C,
- le retrait se poursuit jusqu'à 640°C environ, température à laquelle les courbes présentent un changement de pente qui traduit un ralentissement du frittage,
- le frittage reprend de façon notable vers 680°C, et il se poursuit jusqu'à la température de la transformation $Mn_\alpha \rightarrow Mn_\beta$. Au-delà de cette température, le retrait continue sensiblement jusqu'à la température de la transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ de l'alliage,

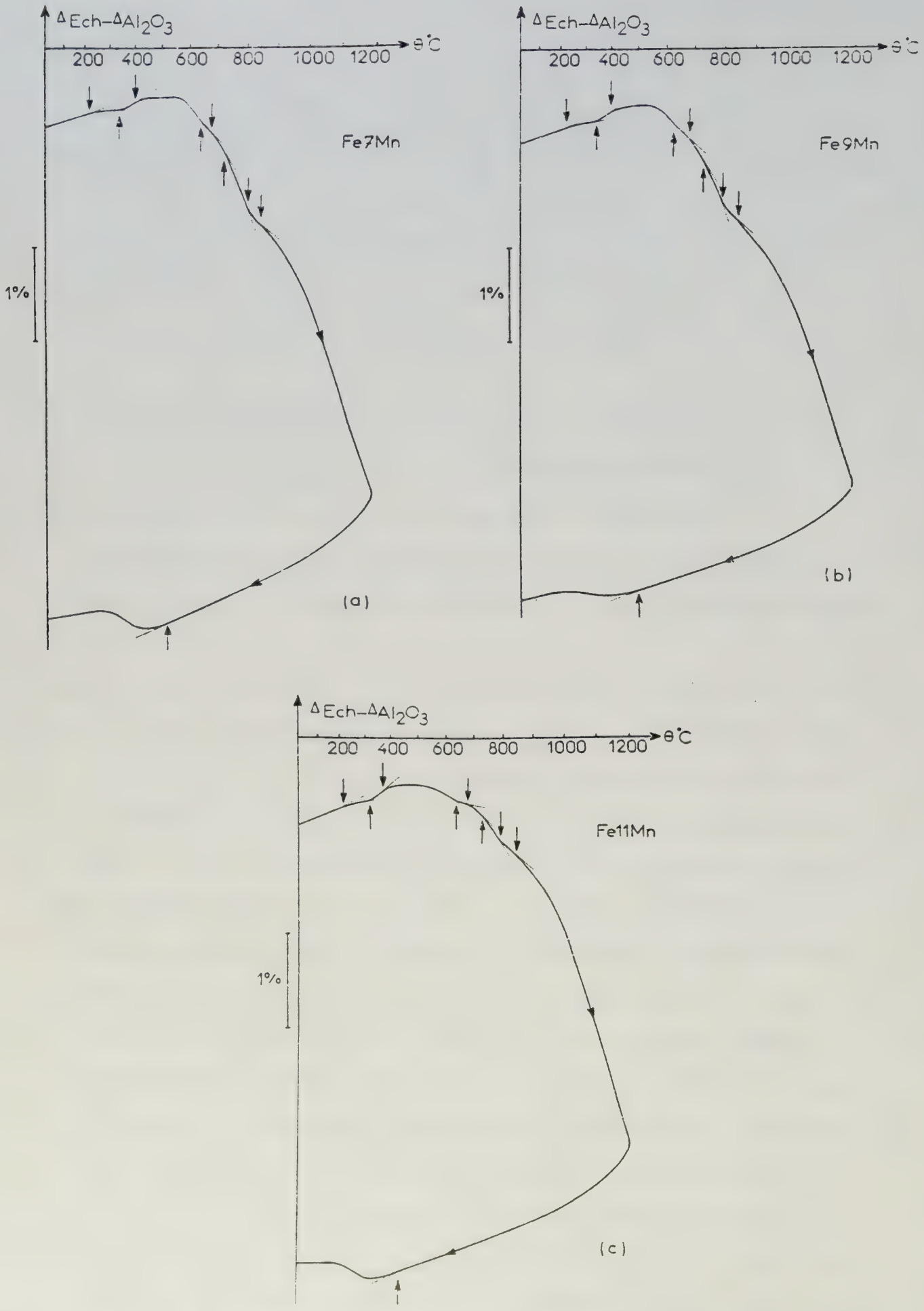


Fig. 12 : Courbes dilatométriques anisothermes obtenues pour les mélanges contenant de 7 à 11 % pds de manganèse.

- on n'observe plus la contraction attribuable à la transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ de l'alliage, mais on note, toutefois, un changement de pente sur les courbes ainsi qu'un arrêt temporaire du retrait. Cette transformation s'étend sur un domaine de température de plus en plus étalé à mesure que la teneur en manganèse augmente,
- le retrait entre le point seuil du frittage et le point correspondant à la transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ de l'alliage devient de moins en moins important. En effet, dans cet intervalle de températures, d'une part le ralentissement du frittage s'accentue tandis que d'autre part la température de la transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ de l'alliage est de moins en moins élevée quand l'aggloméré est plus riche en manganèse,
- le frittage en phase austénitique commence effectivement aux environs de 850°C et il se poursuit de façon régulière jusqu'à la température maximale du frittage (1200°C),
- le retrait, entre le point $\alpha \rightarrow \gamma$ de l'alliage et la température maximale du frittage, devient de plus en plus notable au fur et à mesure que la teneur en manganèse croît,

Finalement, on constate que les retraits atteints, pour les agglomérés de ce deuxième groupe, sont sensiblement plus importants que ceux développés dans les échantillons appartenant au groupe précédent,

- au refroidissement, on observe une transformation martensitique $\gamma \rightarrow \alpha'$ qui est de plus en plus décalée vers les basses températures à mesure que la teneur en manganèse augmente,

II - 2 - 3 - Mélanges dont la teneur varie entre 12 et 25 % pds de manganèse

Pour ce groupe (fig. 13 a, b, c et d), les principaux faits à noter sont les suivants :

- la contraction provoquée par la réduction de l'oxyde Fe_3O_4 cesse d'être visible dès que la teneur dépasse 15 % Mn,
- le gonflement intervenant à partir de 300°C voit son importance décroître avec l'addition croissante en manganèse,
- la température de début du frittage se situe vers 350°C,
- le retrait s'interrompt à 600°C, température qui précède soit un ralentissement du frittage pour l'aggloméré à 12 % Mn, soit - pour les teneurs supérieures à 15 % Mn - un gonflement qui s'accentue à mesure que l'aggloméré est plus chargé en manganèse,
- la reprise du frittage au-delà de 670°C est assez marquée pour les agglomérés titrant 12 et 15 % Mn, alors qu'elle l'est nettement moins pour de plus fortes teneurs. Ce retrait se poursuit jusqu'à la température de la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ du manganèse,
- contrairement aux mélanges des deux premiers groupes il n'est plus possible, à partir de 12 % Mn, d'observer la transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ de l'alliage ; celle-ci est toujours présente mais son éventuelle manifestation sur la courbe de dilatométrie est masquée par la prédominance d'autres phénomènes,

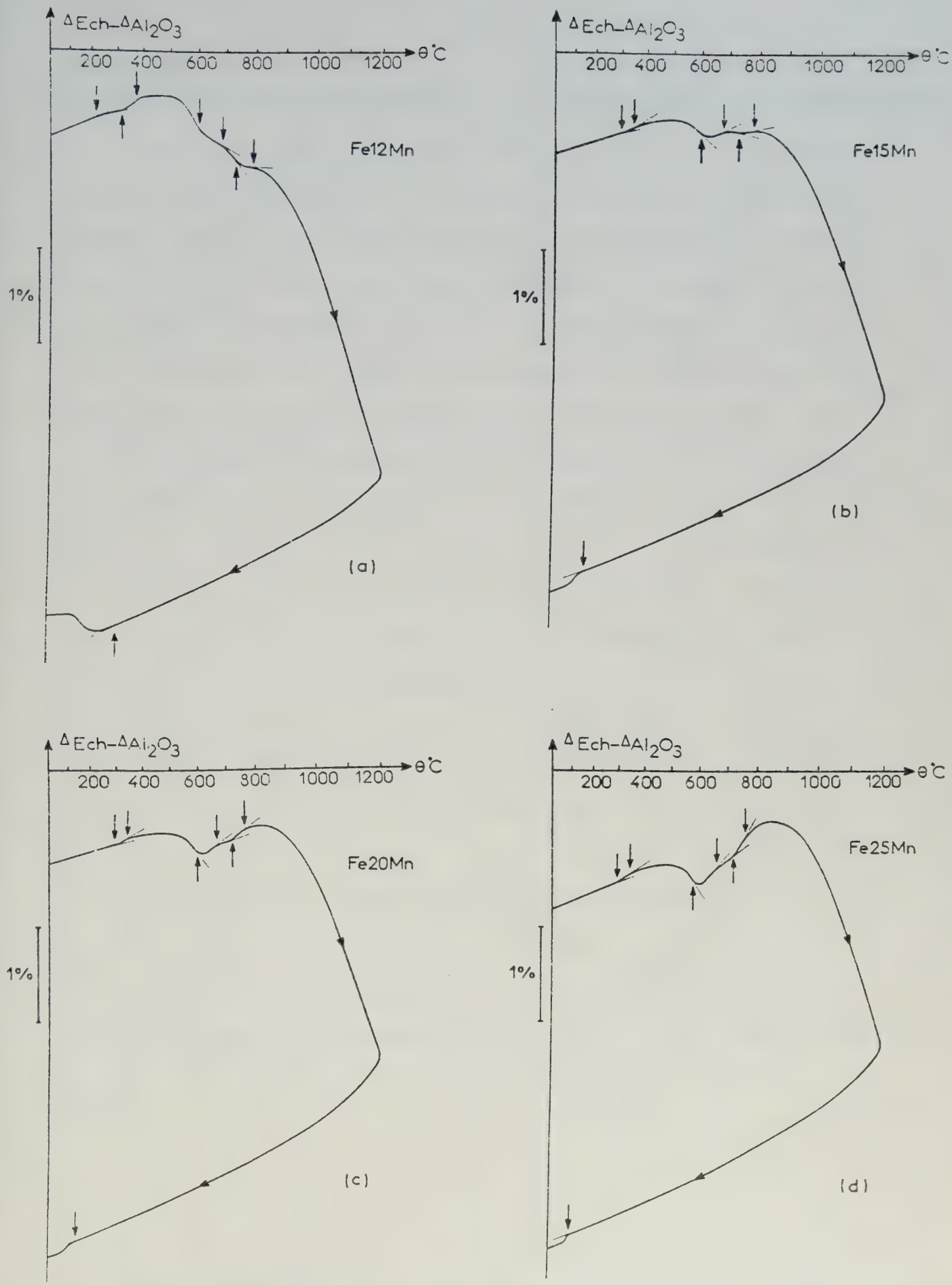


Fig. 13 : Courbes dilatométriques anisothermes obtenues pour les mélanges contenant de 12 à 25 % pds de manganèse.

- après le gonflement qui suit la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ du manganèse, il se produit une reprise du frittage à des températures qui décroissent pour des agglomérés de plus en plus chargés en manganèse. On constate aussi, pour la même variation de teneurs en manganèse, une diminution de retrait qui se poursuit régulièrement jusqu'à la température maximale,
- au cours du refroidissement, deux types de transformation sont observables suivant la teneur en manganèse des alliages :
  * pour 12 % Mn, on observe une transformation débutant à 310°C et se traduisant par une expansion relativement importante,
  * pour des agglomérés plus chargés en manganèse, la transformation observable à basse température se traduit, sur la courbe, par une légère contraction et par une température de début de transformation s'abaissant régulièrement avec la teneur en manganèse , pour atteindre finalement 110°C dans le cas de l'aggloméré à 25 % Mn.

II - 2 - 4 - Mélanges dont la teneur varie entre 30 et 45 % pds de manganèse

Pour les échantillons de ce groupe (fig. 14 a, b, c et d), on n'observe pas de phénomène au-dessous de la température de début de frittage à 350°C. Par la suite, les principaux phénomènes à noter sont les suivants :

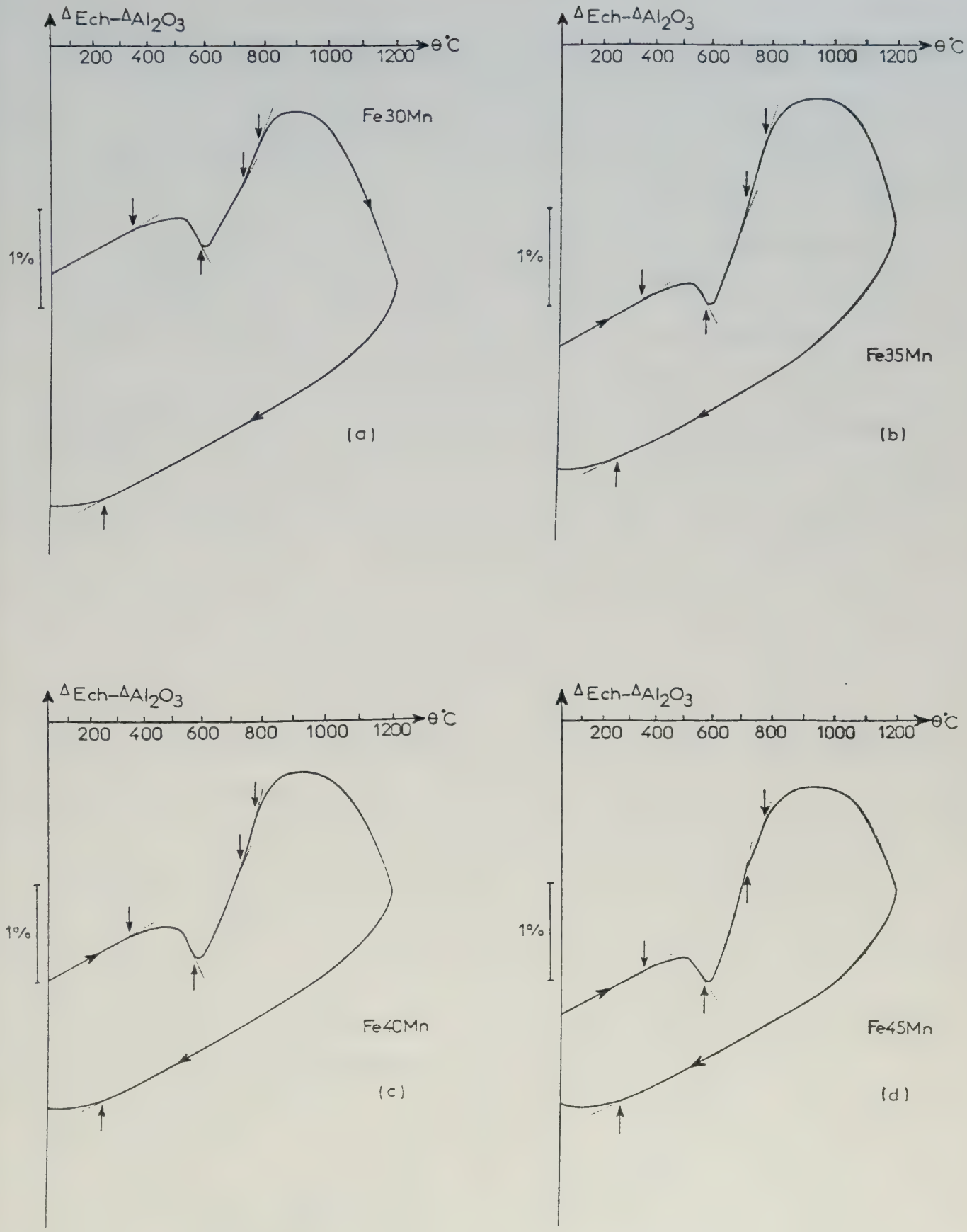


Fig. 14 : Courbes dilatométriques anisothermes obtenues pour les mélanges contenant de 30 à 45 % pds de manganèse.

- arrêt du retrait à 580°C, puis gonflement très important s'accentuant avec le pourcentage pondéral en manganèse (jusqu'à 35 % Mn) pour se réduire très légèrement au-delà de cette teneur,
- contrairement à ce qui était observé avec les agglomérés du groupe précédent, il n'existe pas de reprise du retrait avant la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ du manganèse, le gonflement se poursuivant jusqu'à cette température,
- après cette transformation, le phénomène expansionnel persiste : il se caractérise alors par les faits suivants :
  - l'amplitude du gonflement passe par un maximum pour une teneur de 35 % Mn et décroît ensuite,
  - la pente de la courbe est plus importante que celle caractérisant le gonflement observé aux températures inférieures à 730°C pour les alliages titrant de 30 à 40 % Mn, la pente la plus abrupte est également observée pour 35 % Mn ; par contre, la pente est plus faible pour le mélange de ce groupe le plus chargé en manganèse.

  Comparativement au groupe précédent, l'amplitude du gonflement au-delà de la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ du manganèse est nettement plus élevée,
- le retrait reprend à partir de 785°C pour les alliages de ce groupe et il se poursuit jusqu'à la température maximale programmée, sa valeur décroissant avec le taux de manganèse contenu dans le comprimé,
- durant le refroidissement, seul un changement de pente de la courbe dilatométrique se produit à partir de 250°C ; cependant, ce phénomène n'est pas comparable à ceux observés précédemment, et attribués alors à des transformations de type martensiti-

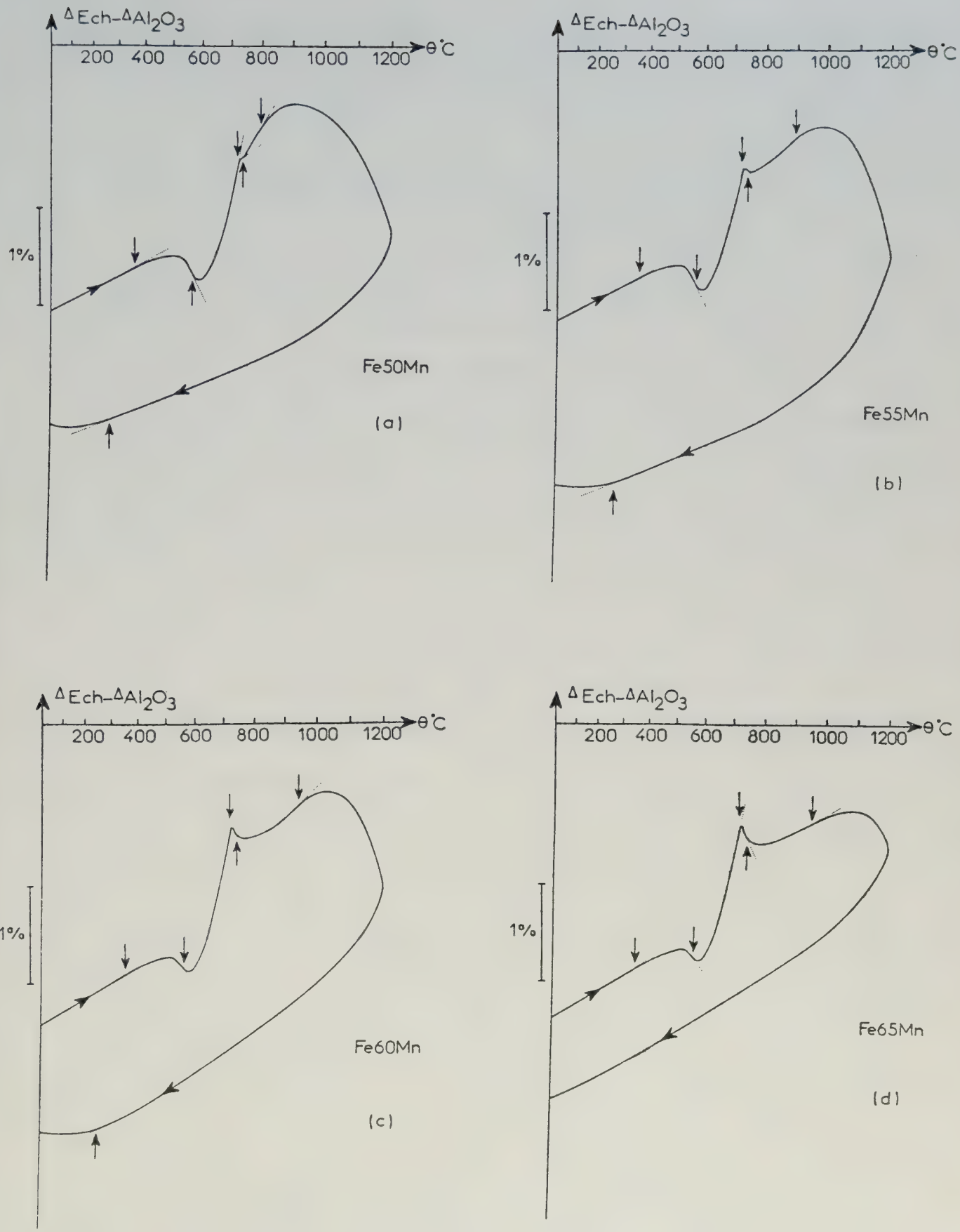


Fig. 15 : Courbes dilatométriques anisothermes obtenues pour les mélanges contenant de 50 à 65 % pds de manganèse.

que ; de plus, le diagramme d'équilibre prévoit que ces alliages doivent demeurer austénitiques à température ambiante.

II - 2 - 5 - Mélanges dont la teneur varie entre 50 et 95 % pds de manganèse

Pour ce groupe (fig. 15 a, b, c et d), (fig. 16 a, b, c et d) et (fig. 17 a et b), les phénomènes observables au-dessous de la température de transformation $Mn_\alpha \rightarrow Mn_\beta$ sont analogues à ceux du quatrième groupe ; rappelons-les pour mémoire :

- à 360°C : début du frittage, cette température croît de façon monotone lorsque les agglomérés se chargent en manganèse,
- l'importance du retrait acquis au-delà du seuil de frittage se réduit à mesure que la quantité de manganèse augmente,
- gonflement débutant vers 570°C et s'achevant à la température de la transformation $Mn_\alpha \rightarrow Mn_\beta$. Ce gonflement croît avec la teneur pondérale en manganèse des mélanges jusqu'à l'alliage contenant 70 % Mn, puis décroît jusqu'à des valeurs relativement faibles pour les alliages les plus chargés en manganèse.

Contrairement au groupe précédent, on peut observer immédiatement après la transformation $Mn_\alpha \rightarrow Mn_\beta$, un léger frittage qui va s'accentuant jusqu'à ce que la teneur du mélange soit de 65 % Mn, puis décroît pour de plus fortes teneurs en cet élément. Ce frittage est suivi, à 745°C, d'un gonflement dont l'importance va en diminuant avec la quantité de manganèse présent dans l'aggloméré. La pente de la courbe dilatométrique décroît avec la teneur en manganèse puis demeure sensiblement constante dès que la teneur en manganèse devient égale à 70 %.

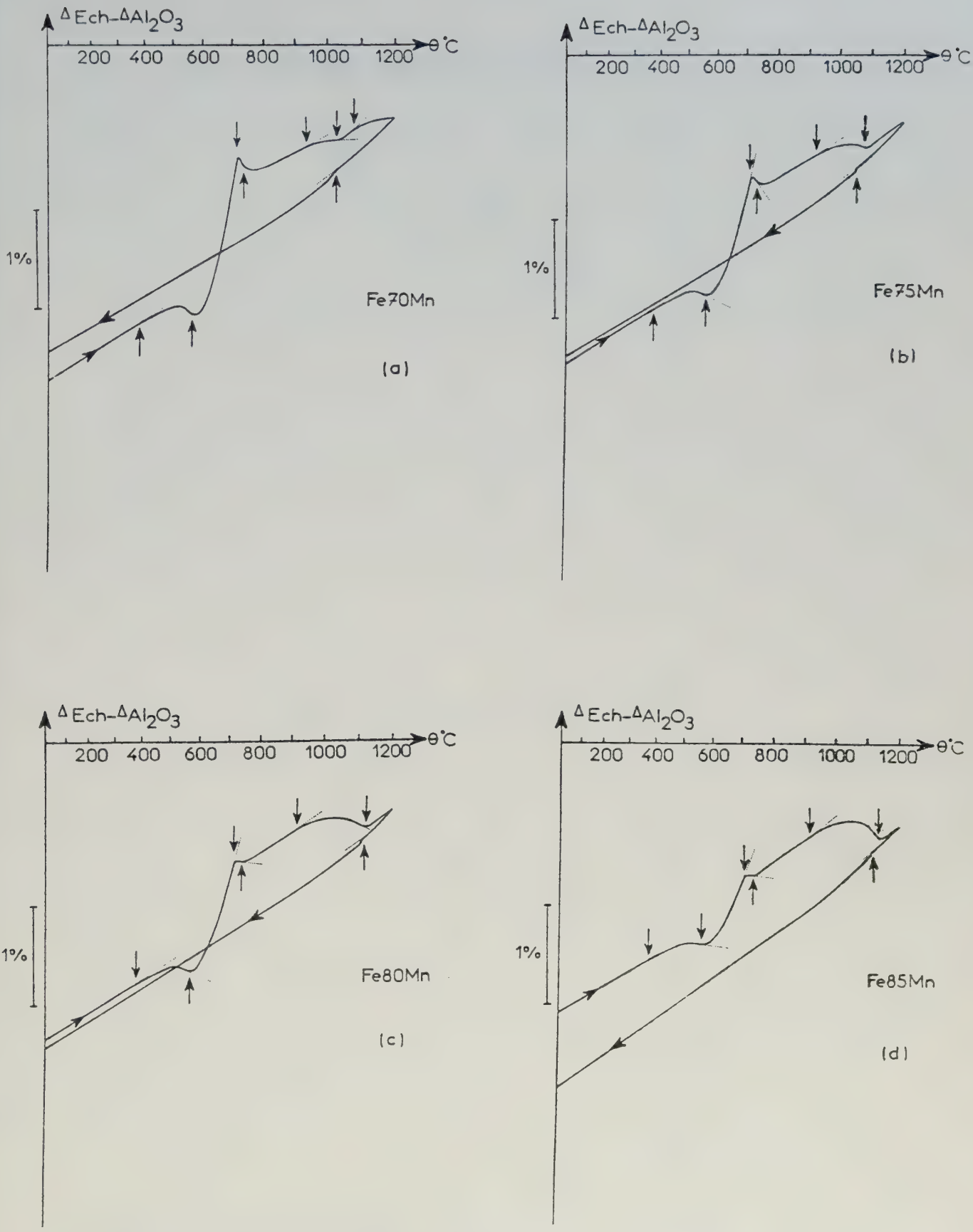


Fig. 16 : Courbes dilatométriques anisothermes obtenues pour les mélanges contenant de 70 à 85 % pds de manganèse.

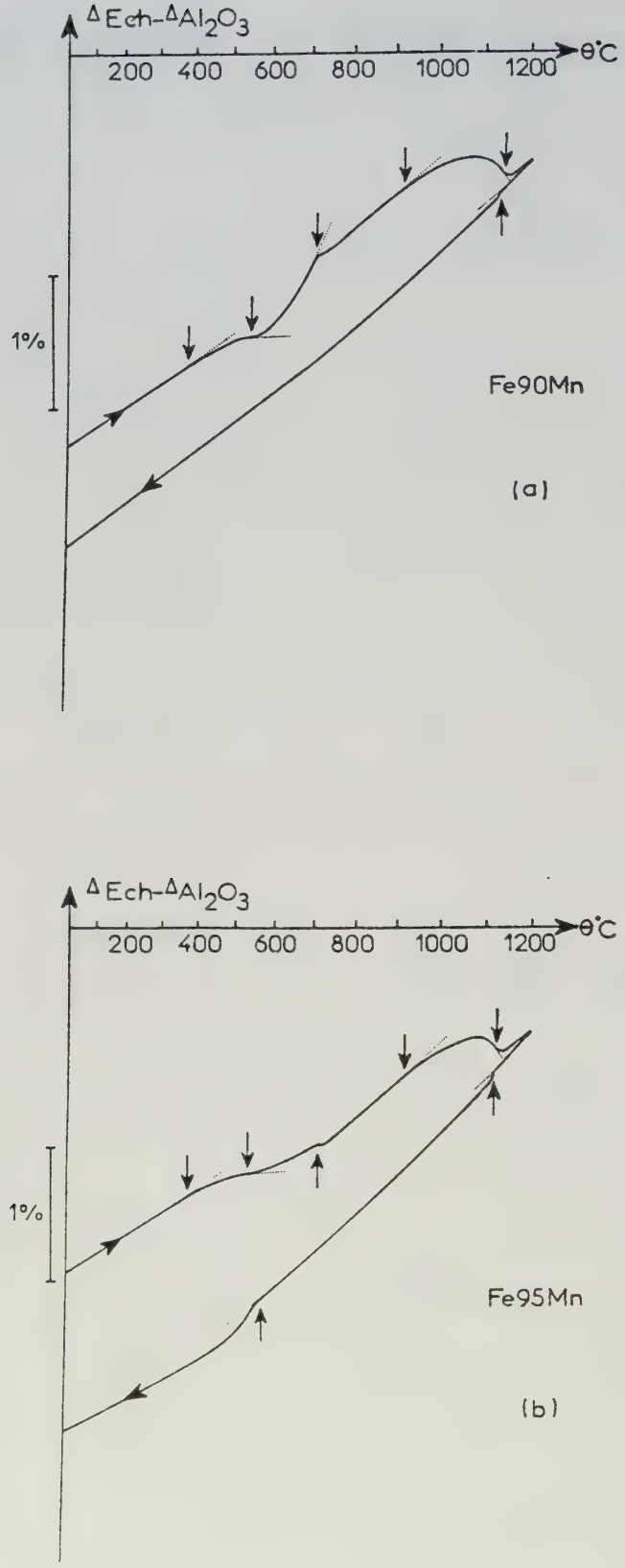


Fig. 17 : Courbes dilatométriques anisothermes obtenues pour les mélanges contenant de 90 à 95 % pds de manganèse.

Les caractéristiques du retrait qui succède à ce gonflement se modifient avec la teneur croissante en manganèse, à savoir :

- élévation de la température de reprise du frittage dans un premier temps, puis régression de celle-ci dans un second temps, la limite entre ces deux variations correspondant au cas du mélange Fe - 65 Mn,
- diminution du retrait acquis par les agglomérés entre la température de reprise du frittage et celle correspondant au sommet du cycle thermique, pour les alliages dont la teneur en manganèse est comprise entre 50 et 65 % Mn. Pour les alliages plus chargés en cet élément, le retrait croît à mesure que la teneur en manganèse augmente, mais reste néanmoins modéré ; par ailleurs, ce retrait s'interrompt à la température correspondant à la transformation $\beta \rightarrow \gamma$ de l'alliage.

Pour ces derniers mélanges à forte teneur en manganèse (supérieure à 70 % Mn), la température de la transformation $\beta \rightarrow \gamma$ de l'alliage croît tout d'abord et passe par un maximum (1145°C) pour l'alliage contenant 85 % Mn ; elle décroît ensuite pour les alliages faiblement chargés en fer. Il est à noter que la variation de la température de cette transformation avec la teneur en manganèse est similaire à celle que l'on peut trouver dans la littérature (20).

Après le passage de l'alliage en phase γ, nous observons une expansion provoquée par la dilatation thermique de l'échantillon. Cette variation dimensionnelle se poursuit jusqu'à la température maximale programmée. On constate, toutefois que pour l'alliage Fe - 70 Mn, il existe une légère reprise du frit-

tage vers 1085°C, celle-ci n'étant plus observable pour les alliages à plus forte teneur en manganèse, du fait de leur température de transformation $\beta \rightarrow \gamma$ plus élevée : cette dernière atteint 1090°C dès que la teneur en manganèse est de 75 % pds.

Les phénomènes observables au cours du refroidissement sont de deux types suivant la composition des alliages :

- pour les teneurs comprises entre 50 et 60 % Mn, nous pouvons observer un changement de pente de la courbe située à 270°C. Ce phénomène n'est plus observable dès 65 % Mn,
- pour les teneurs comprises entre 70 et 95 % Mn, on peut observer la transformation $\gamma \rightarrow \beta$ inverse de celle notée à la chauffe qui se caractérise par une légère contraction et une très faible hystérèse. L'absence de transformation ultérieure peut laisser supposer que l'alliage garde la structure β à température ambiante. Toutefois, dans le cas de l'alliage à 95 % Mn, on peut observer la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ à 580°C, laquelle s'accompagne d'une contraction plus importante que celle associée à la transformation $\gamma \rightarrow \beta$.

II - 2 - 6 - Discussion

Les résultats obtenus, au cours de l'étude dilatométrique anisotherme du frittage des mélanges Fe - Mn (qui viennent d'être détaillés) montrent que l'addition progressive de poudre de manganèse au fer provoque des évolutions du comportement qui sont multiples et complexes. Ces évolutions sont liées, d'une part aux propriétés chimiques, physiques et structurales

du manganèse, d'autre part à l'interdiffusion qui s'opère entre les granules de fer et de manganèse.

L'addition de manganèse joue un rôle très important sur la valeur du retrait atteint à la température maximale du traitement appliqué. En effet, le manganèse peut former un oxyde (MnO), thermodynamiquement stable, qu'il est impossible de réduire sous atmosphère d'hydrogène, du moins jusqu'à la température maximale programmée et dans les conditions expérimentales adoptées. Ce phénomène d'oxydation s'accompagne d'un gonflement car le volume massique de l'oxyde MnO est supérieur à celui de manganèse qui lui donne naissance :

volume massique de Mn = 0,139 $cm^3.g^{-1}$

volume massique de MnO = 0,184 $cm^3.g^{-1}$

D'autre part, il faut signaler que le coefficient de dilatation thermique du Mn_α ($\alpha = 37.10^{-6} °C^{-1}$)(16) est nettement supérieur à celui de Fe_α ($\alpha = 11,9.10^{-6} °C^{-1}$)(13). Cette différence notable influe sur la manifestation des phénomènes de faible amplitude intervenant à basse température pour les mélanges plus ou moins chargés en manganèse.

Du point de vue structural, les deux éléments (fer et manganèse) possèdent une structure cristalline différente. En effet, le fer α est cubique centré alors que le manganèse α possède une structure cubique complexe à 58 atomes par maille ; ceci va donc influencer notablement les processus diffusionnels intervenant au cours du frittage.

Ceci posé, nous allons considérer successivement les phénomènes mis en évidence avec les différents groupes de mélanges.

a) Teneurs en manganèse comprises entre 1 et 6 %

Les résultats précédemment décrits font d'abord apparaître que le comportement des agglomérés de ce groupe (fig. 10 et 11) est voisin de celui du fer en phase α ; notons toutefois que l'addition progressive de manganèse provoque une diminution du retrait développé avant que soit atteint le domaine correspondant à la transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ du fer ou des solutions solides à base fer formées aux températures inférieures à 900°C. Cette diminution de la densification, en fonction de la teneur en manganèse, est liée à différents facteurs :

- l'oxydation progressive du manganèse en fonction de la température, du fait de la très forte réactivité de ce métal vis à vis de l'oxygène, comme le montre la courbe thermogravimétrique du manganèse pur (fig. 5-b) : ce phénomène d'oxydation va engendrer un gonflement suffisamment notable, même pour une faible teneur en cet élément, pour contrebalancer le retrait associé pour l'essentiel au frittage entre granules de fer ; de ce fait, on peut justifier que la température du seuil apparent du retrait, de tels agglomérés, soit observée très sensiblement au-dessus de celle manifestée par l'aggloméré de fer pur,
- la diffusion "superficielle" du manganèse : en effet, cette diffusion du manganèse est susceptible de provoquer la formation d'une couche superficielle de solutions solides $(Fe - Mn)_\alpha$ sur les granules de fer situés dans le voisinage de chaque granule de manganèse ; ce fait va entraver le frittage au niveau des contacts Fe / Fe qui se développent normalement après

réduction des barrières d'oxyde $Fe_3 O_4$ (comme on peut l'observer dans le cas du fer pur) : en effet, les atomes de fer doivent alors diffuser au travers de cette couche superficielle de solutions solides $(Fe - Mn)_\alpha$; or GRUZIN (21) a montré, par mesures de diffusion de traceurs, que l'énergie d'activation de la diffusion du fer au travers de telles solutions solides est sensiblement accrue lorsque la teneur en manganèse est comprise entre 0,5 et 4 % environ (fig. 18) ; un tel mécanisme a déjà été invoqué (22) pour justifier un comportement au frittage similaire pour des agglomérés (Fe - Cr). On ne discerne clairement l'effet résultant de ces deux phénomènes conjoints, (à savoir : un net ralentissement du frittage) qu'à compter d'environ 550°C et ceci dès que la teneur en manganèse est de 1 % ; naturellement, pour des teneurs croissantes en manganèse, ces phénomènes se manifestent à des températures relativement plus basses (de l'ordre de 440°C pour une teneur de 6 % en manganèse).

Il faut signaler que la température de reprise du retrait, après ce ralentissement, s'abaisse à mesure que la teneur en manganèse augmente, et que l'effet de l'oxydation intervient dans un domaine de températures de plus en plus limité. Ceci montre que le manganèse, malgré son oxydation, active le frittage et que la présence de l'oxyde de manganèse (MnO) n'empêche pas le développement des processus diffusionnels entre les granules de fer et de manganèse.

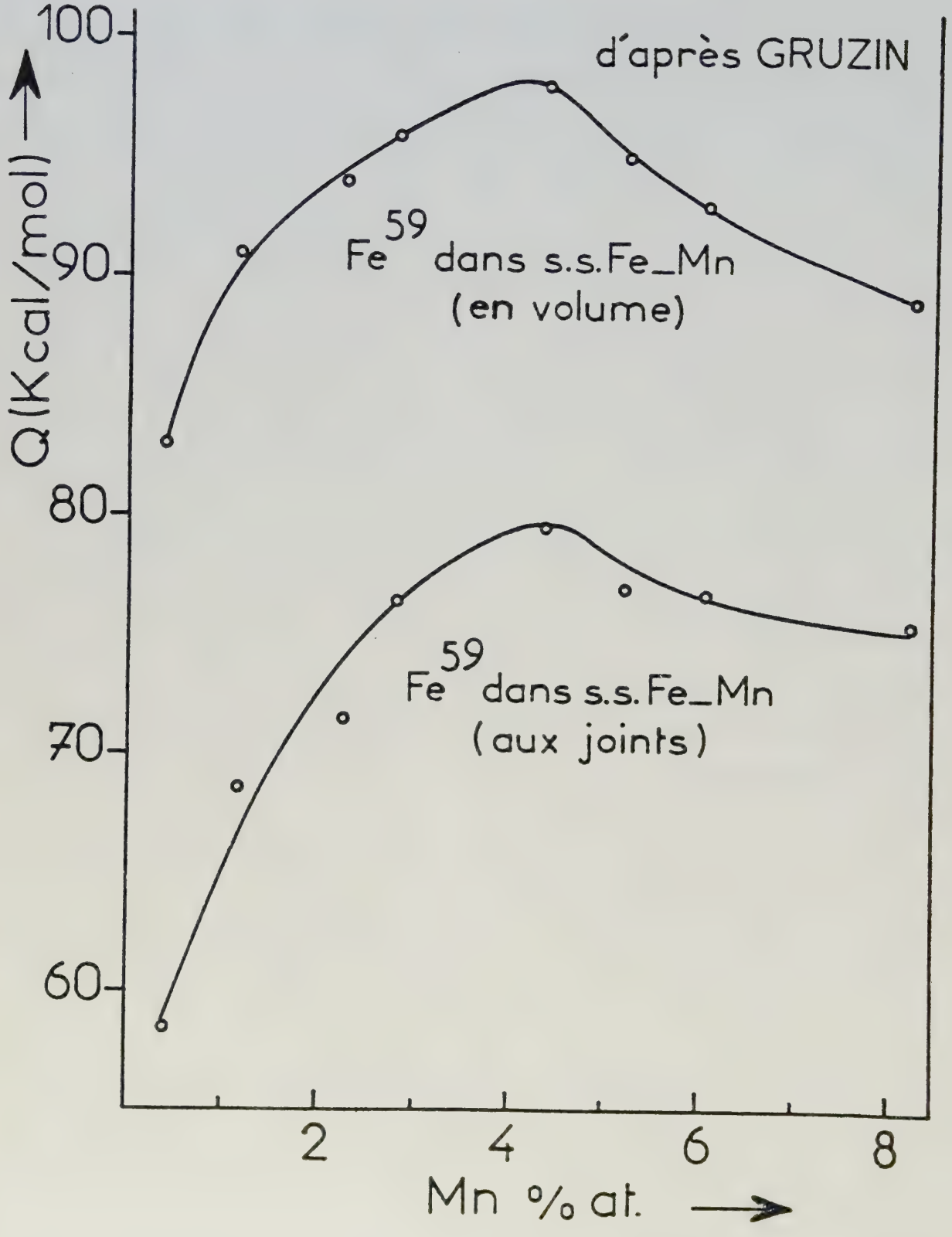


Fig. 18 : Variation de l'énergie d'activation de la diffusion du fer dans les solutions solides $(Fe-Mn)_{\alpha}$ en fonction de la teneur en manganèse.

- l'abaissement notable de la température correspondant à la transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ des solutions solides Fe - Mn formées. Ce phénomène prouve qu'il s'est produit une interdiffusion entre les deux éléments, et en particulier que le manganèse a diffusé dans le fer. Cette transformation isotherme, dans le cas du fer pur, intéresse par contre, un intervalle de températures plus étendu dans le cas des mélanges ; ceci peut s'expliquer conjointement par la formation de solutions solides du type γ_{Fe} de teneurs continuement variables, et par l'existence d'un domaine biphasé (comme prévu par le diagramme d'équilibre).
- l'augmentation de la quantité de manganèse dans le mélange initial : cet élément se densifie peu, comme le montre sa courbe dilatométrique : le retrait total acquis après chauffage à 1200°C est relativement faible, comparé à celui obtenu sur un aggloméré de fer pur.

Contrairement au cas du fer pur, pour lequel le retrait observé en phase austénitique est pratiquement nul (du moins jusqu'à la température maximale atteinte 1200°C), on observe avec les agglomérés Fe - xMn qu'il se produit un frittage en phase austénitique, et ceci même pour de faibles teneurs en manganèse (à partir de 1 % Mn). La valeur du retrait devient de plus en plus importante à mesure que la teneur en manganèse croît. On constate que cette reprise de la densification en phase austénitique a lieu à une température d'autant plus basse que la teneur en manganèse est plus élevée.

Ce phénomène nous amène à penser que le manganèse possède un effet important, soit sur le coefficient de diffusion en volume lorsque la structure est austénitique, soit sur la taille moyenne des grains de la phase γ (c'est à dire que la présence de manganèse serait susceptible d'inhiber la croissance des grains dans cette phase). En effet, nous avons précédemment rappelé que, dans le cas du fer pur, l'arrêt du frittage après le passage en phase γ est essentiellement lié au grossissement des grains ; en particulier, dans ce cas, nous avons souligné (fig. 6-b), que la porosité était principalement localisée à l'intérieur des grains, ceux-ci étant d'une taille nettement plus importante que celle observée après frittage en phase Fe_α (fig. 6-a).

Il n'en est pas de même dès que l'ajout de manganèse au fer est seulement de 1 % : en effet, la taille des grains est considérablement réduite (fig. 19-a), ce qui permet d'augmenter la quantité de joints de grain, constituant ainsi des "puits" dans lesquels les lacunes peuvent s'éliminer, ceci permettra une disparition plus rapide de la porosité, et de ce fait, une "reprise" du frittage en phase austénitique à une température moins élevée que dans le cas du fer pur. On peut ainsi conclure que la reprise précoce du frittage en phase austénitique est liée essentiellement au rôle exercé par le manganèse sur la diminution de la taille moyenne des grains γ. Le phénomène de réduction de la taille moyenne du grain de la phase austénitique s'accuse en fonction de l'addition de manganèse au fer, comme le montrent les figures 19 b et c, représentant la

Fig. 19-a : Fe 1 Mn après un cycle à 1200°C (x 500).

Fig. 19-b : Fe 3 Mn après un cycle à 1200°C (x 500).

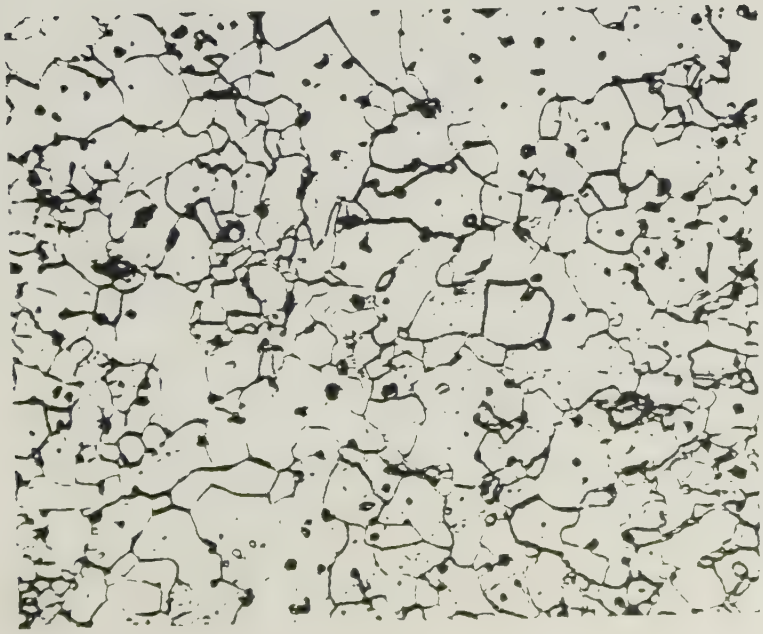


Fig. 19-c : Fe 5 Mn après un cycle à 1200°C (x 500).

structure des alliages contenant respectivement 3 et 5 % Mn : le réseau des joints de grains est très développé, ce qui accroît d'autant les possibilités d'élimination de la porosité ; par ailleurs, la porosité qui subsiste après un cycle à 1200°C se trouve encore pour l'essentiel située sur les joints.

Des phénomènes similaires ont déjà été observés dans le cas des mélanges Fe - W (23), Fe - Ni (24) et Fe - Cr (25).

Au cours du refroidissement, il faut signaler que le fait d'avoir formé au chauffage des solutions solides γ_{Fe} est corroboré par l'abaissement de plus en plus sensible de la température de transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ (ou α').

b) Teneurs en manganèse comprises entre 7 et 11 %

Dans ce domaine de compositions, plusieurs phénomènes observables dans le cas des agglomérés du groupe précédent sont ici exacerbés du fait de la plus forte teneur en manganèse dans les mélanges initiaux ; pour cette même raison, on note également l'apparition de nouveaux effets sur les courbes dilatométriques :

- l'oxydation continue du manganèse qui provoquait dans le groupe précédent un ralentissement temporaire du frittage, se traduit ici, du fait des teneurs plus élevées en cet élément, par un gonflement assez marqué. Par ailleurs, la contraction due à la réduction de l'oxyde de fer est ici moins accentuée ; ceci peut s'expliquer par deux raisons :
  - d'une part, la proportion relative du fer dans les mélanges décroît, ce qui a pour effet normal de diminuer l'intensité de ce phénomène,

* d'autre part, l'évolution dimensionnelle provoquée par l'oxydation du manganèse (gonflement) tend, elle aussi, à masquer l'effet inverse dû à la réduction de $Fe_3 O_4$.

- du fait de l'abaissement régulier de la température à laquelle on peut observer un gonflement provoqué par l'oxydation du manganèse, ce phénomène peut se produire alors en-dessous du seuil de frittage du fer pur. Ceci a pour conséquence que l'on n'observe plus l'interruption temporaire du frittage puis sa reprise à plus haute température ; au contraire, sur les courbes de ce groupe, il existe une température seuil du retrait à partir de laquelle le frittage est activé par la présence plus importante de manganèse, ce qui permet au retrait de dominer le gonflement provoqué par l'oxydation du manganèse,
- le retrait précédemment décrit s'interrompt vers 640°C puis reprend vers 680°C. Ce ralentissement momentané nous conduit à penser que les phénomènes diffusionnels, intervenant entre les granules de manganèse et de fer, ont une influence importante sur le processus de frittage ; en particulier, ce ralentissement peut être provoqué éventuellement par un effet KIRKENDALL.

Afin d'étayer cette hypothèse, nous avons été amené à comparer les coefficients d'hétérodiffusion du manganèse dans le fer et du fer dans le manganèse ; malheureusement, les caractéristiques diffusionnelles du fer dans le manganèse n'ont pas fait l'objet de déterminations. Ceci nous a obligé à comparer les valeurs des coefficients d'hétérodiffusion du manganèse et du fer dans les solutions solides Fe - Mn.

La majorité des travaux concernant ces études ont principalement porté sur les solutions solides Fe - Mn peu chargées en manganèse dont le domaine de composition correspond aux aciers classiques au manganèse.

Le tableau III rassemble les valeurs des coefficients d'hétérodiffusion du manganèse dans les solutions solides Fe - Mn (26).

TABLEAU III

Mn(% at)	$D_o (x10^2)$ $cm^2.sec^{-1}$	Q $kcal.mol^{-1}$	1000°C	1150°C
			D $(x10^{12})$ $cm^2.sec^{-1}$	D $(x10^{11})$ $cm^2.sec^{-1}$
1,04	5,5	59,6	3,22	3,85
2,03	2,0	56,2	4,49	4,67
2,97	9,6	53,1	7,33	6,70
4,90	1,7	54,8	6,63	6,51
7,04	7,2	59,3	4,74	5,61
10,41	29	63,7	3,35	4,77

Le tableau IV rassemble les valeurs des coefficients d'hétérodiffusion du fer dans les solutions solides Fe - Mn (21).

TABLEAU IV

Mn(% at)	En volume				Aux joints de grains			
			1000°C	1150°C			1000°C	1150°C
	$D_o(\times 10^3)$ $cm^2.sec^{-1}$	Q $kcal.mol^{-1}$	$D(\times 10^{19})$ $cm^2.sec^{-1}$	$D(\times 10^{17})$ $cm^2.sec^{-1}$	$D_o(\times 10^4)$ $cm^2.sec^{-1}$	Q $kcal.mol^{-1}$	$D(\times 10^{15})$ $cm^2.sec^{-1}$	$D(\times 10^{14})$ $cm^2.sec^{-1}$
0,40	0,2	83	11,2	3,57	1,7	58,5	15,4	16,7
1,15	2,5	91	5,94	2,63	10	68,6	1,67	2,91
2,25	8,0	94	5,80	2,92	50	71,5	2,65	5,21
2,78	16,5	96	5,43	2,97	278	76,5	2,04	4,94
4,33	24,0	98	3,58	2,13	1900	79,5	4,26	1,17
5,19	12,0	95	5,86	3,07	272	77,0	1,64	4,05
6,06	4,0	93	4,31	2,08	396	76,8	2,58	6,33
8,23	1,0	89	5,24	2,14	242	75,5	2,64	6,13

L'examen attentif de ces valeurs permet de conclure quant aux mobilités respectives de ces deux types d'atomes ; ceci nous autorise à affirmer que la mobilité du manganèse au sein des solutions solides Fe - Mn, constituant la zone d'interdiffusion mutuelle entre granules d'espèces différentes, qui se forme dans les premiers stades du frittage, est nettement plus élevée que la mobilité du fer dans les mêmes solutions solides. Cette différence de mobilité provoque donc au cours du frittage un effet KIRKENDALL. En effet, cette différence de mobilité entre les atomes se traduit par l'apparition d'une porosité secondaire, résultant de la coalescence des lacunes excédentaires ainsi créées, ce qui conduit à un gonflement de l'échantillon et par suite, au ralentissement du retrait précédemment évoqué. De plus, on remarque que ce ralentissement s'accentue quand la teneur en manganèse augmente. Après ce ralentissement, provoqué par l'effet KIRKENDALL entre le manganèse et le fer, on constate une reprise du retrait. Nous pouvons remarquer qu'à la température de la transformation $Mn_\alpha \rightarrow Mn_\beta$ il ne se produit aucun phénomène suffisamment notable pour influencer l'allure de la courbe, ce qui nous laisse à penser qu'il n'existe plus de manganèse non associé, celui-ci ayant alors entièrement diffusé et se trouvant donc, à cette température, sous la forme d'une solution solide Fe - Mn.

- la transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ de l'alliage reste toujours visible et les remarques qui la concerne restent les mêmes que celles formulées lors de l'analyse du comportement des échantillons

du groupe précédent. Toutefois, nous pouvons noter que l'accroissement de la teneur en manganèse du mélange provoque un abaissement de la température de cette transformation,

- le retrait acquis par l'échantillon après la transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ de l'alliage, et avant qu'il n'atteigne 1200°C, devient de plus en plus important au fur et à mesure que la teneur en manganèse s'accroît, ce qui démontre l'influence du pourcentage de cet élément sur l'aptitude au frittage en phase austénitique des mélanges pulvérulents Fe - Mn,
- il est possible, pour ce groupe de mélanges, d'observer au cours du refroidissement la transformation martensitique $\gamma \rightarrow \alpha'$ bien que celle-ci se situe dans une zone de températures relativement basses (de l'ordre de 500°C).

c) Teneurs en manganèse comprises entre 12 et 25 %

Les phénomènes intervenant au cours du frittage des agglomérés de ce groupe sont similaires, pour l'essentiel, à ceux observés dans le cas des groupes précédents et les hypothèses avancées pour leur interprétation restent les mêmes. Nous allons donc limiter notre analyse aux phénomènes propres à ce troisième groupe de mélanges :

- l'abaissement de la teneur en fer et l'oxydation continue du manganèse masque la contraction associée à la réduction de l'oxyde de fer,
- l'effet KIRKENDALL résultant de la diffusion du Mn_α dans le Fe_α augmente avec la teneur en manganèse et passe, d'un ra-

lentissement du retrait encore observable, pour une teneur de 12 % Mn à un gonflement assez marqué pour 25 % Mn. Il y a toutefois reprise du frittage après ce phénomène, et ceci quelle que soit la teneur en manganèse,

- à 730°C, température de la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ du manganèse, nous pouvons observer un second ralentissement du retrait qui s'accentue avec l'enrichissement progressif des mélanges en manganèse pour devenir, finalement un net gonflement. Ceci peut s'interpréter en se basant sur des considérations diffusionnelles ; à la température de la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ du manganèse, et contrairement à ce qui se passait pour le groupe précédent, il existerait encore des zones de manganèse pur, ce dernier pourrait alors diffuser rapidement vers le fer, provoquant de ce fait un second effet KIRKENDALL. Les lacunes résultant de la différence de mobilité entre atomes de fer et de Mn_α ou Mn_β coalescent et sont à l'origine d'une porosité de 2ème espèce qui est nettement visible sur les figures 20 a, b et c,
- signalons toutefois, qu'à partir de 12 % Mn, la transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ de l'alliage n'est plus observable sur les courbes dilatométriques du frittage, car le gonflement provoqué par l'effet KIRKENDALL la masque alors,
- à compter d'une teneur de 15 % en manganèse, il apparaît une nouvelle transformation martensitique au cours du refroidissement : $\gamma \rightarrow \varepsilon$. Celle-ci se situe à plus basse température que la transformation martensitique observable pour les nuances moins chargées en manganèse ($\gamma \rightarrow \alpha'$) ; elle s'accompagne

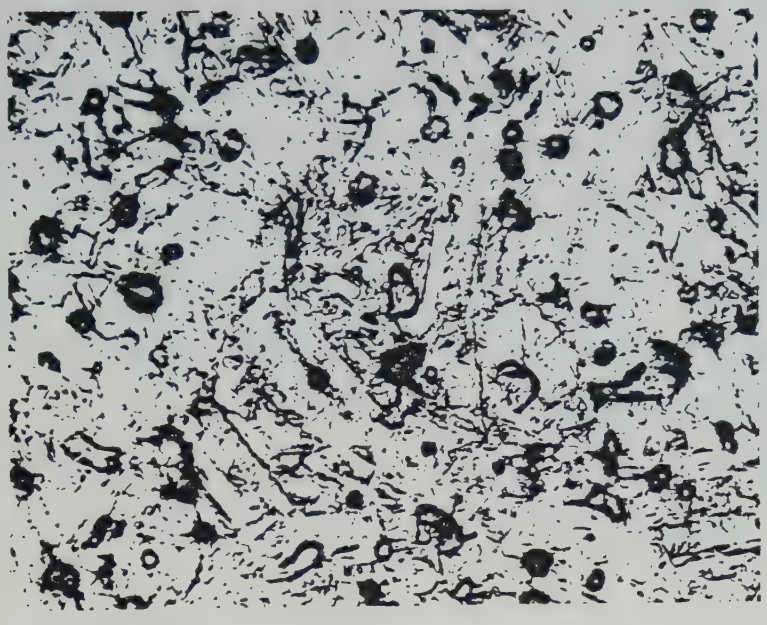


Fig. 20-a : Fe 15 Mn après un cycle à 1200°C (x 500).

Fig. 20-b : Fe 20 Mn après un cycle à 1200°C (x 500).

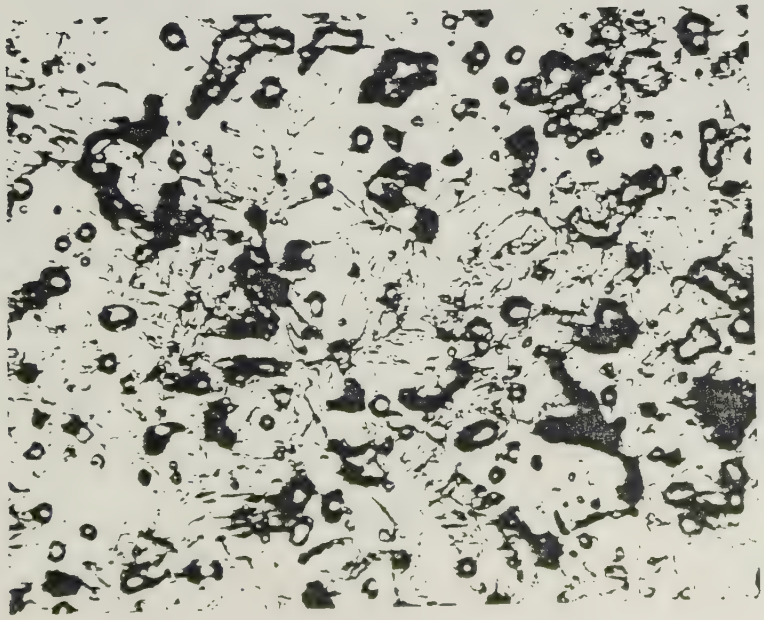


Fig. 20-c : Fe 25 Mn après un cycle à 1200°C (x 500).

d'une contraction due à la plus forte densité du réseau cristallin de ce type de martensite comparativement à celle de l'austénite. Nous reviendrons ultérieurement sur cette transformation, lorsque nous étudierons la transformation martensitique des alliages Fe - Mn.

d) Teneurs en manganèse comprises entre 30 et 45 %

Pour les mélanges de ce groupe, il n'y a pas apparition de nouveaux phénomènes mais simplement une évolution de ceux précédemment décrits :

- la dilatation thermique du comprimé, principalement due au manganèse dont le coefficient de dilatation est nettement supérieur à celui du fer, masque les phénomènes liés d'une part à la réduction de $Fe_3 O_4$ et d'autre part au gonflement provoqué par l'oxydation du manganèse,
- le gonflement précédemment observé, et dû à l'effet KIRKENDALL entre le Mn_α et le Fe_α, se poursuit ici jusqu'à la température de la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ du manganèse. La quantité croissante de manganèse additionnée au comprimé permet donc à l'effet KIRKENDALL de se poursuivre dans un intervalle de températures plus étendu, et masque de ce fait une éventuelle reprise du frittage avant la transformation allotropique $\alpha \rightarrow \beta$ du manganèse (comportement que l'on pouvait observer avec les échantillons des groupes précédents),
- la pente plus élevée du gonflement d'origine KIRKENDALL entre le Mn_2 et le Fe_α est due au changement du coefficient de diffusion du manganèse, suite à la transformation allotropique $Mn_1 \rightarrow Mn_2$.

Le gonflement provoqué par l'effet KIRKENDALL passe par un maximum pour le mélange contenant 35 % de Mn. Cette teneur particulière permet d'obtenir un arrangement géométrique des granules, de façon à établir un maximum de contacts entre granules d'espèce différente, et donc une "interface globale" Fe - Mn la plus étendue possible : ceci conduit à une amplification des effets résultant de la différence de mobilité existant entre atomes de manganèse et de fer, et permet de ce fait de développer un gonflement d'origine KIRKENDALL maximal,

- au cours du refroidissement, il n'apparaît plus de phénomènes liés à des transformations structurales, mais simplement un changement de pente que nous avons pu relier à une transformation magnétique sur laquelle nous reviendrons au chapitre III.

Pour les mélanges de ce groupe, nous pouvons également observer, sur les micrographies (fig. 21 a et b), la porosité secondaire résultant de l'effet KIRKENDALL.

e) Teneurs en manganèse comprises entre 50 et 95 %

L'allure particulière des courbes dilatométriques des mélanges de ce groupe est évidemment la conséquence de l'accroissement de la teneur en manganèse ; il en résulte :

- d'une part, une modification notable du nombre de contacts existant soit entre granules de même espèce, soit entre granules d'espèces différentes,

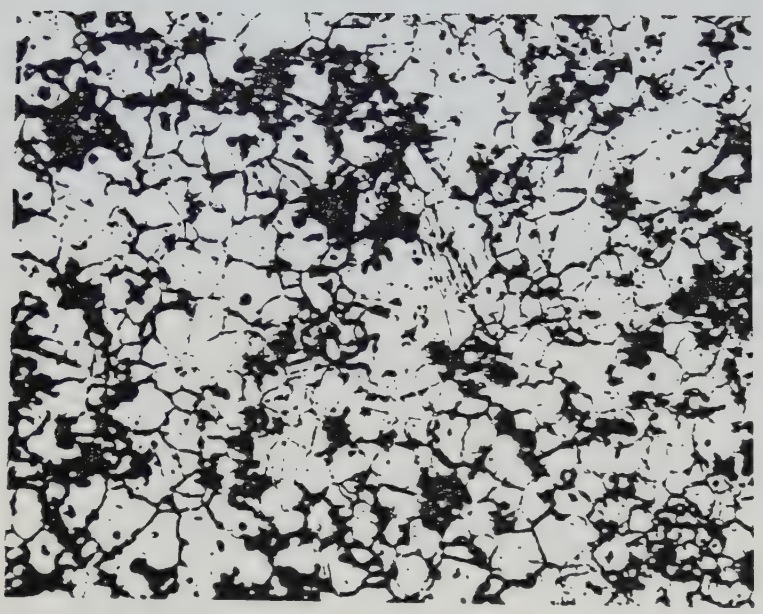


Fig. 21-a : Fe 35 Mn après un cycle à 1200°C (x 200).

Fig. 21-b : Fe 45 Mn après un cycle à 1200°C (x 500).

- d'autre part, la formation d'arrangements géométriques particuliers entre granules de poudre, susceptibles d'expliquer l'apparition de nouvelles anomalies sur les courbes dilatométriques au cours du frittage.

La première différence notable, entre les courbes dilatométriques de ce groupe et celles du groupe précédent, est l'importance acquise par l'effet KIRKENDALL qui se développe en phase Mn_{α} . Le gonflement associé à ce phénomène est très important pour les mélanges contenant jusqu'à 70 % Mn ; au-delà de cette teneur, son importance décroît assez nettement. Comme nous l'avons déjà montré, l'effet KIRKENDALL est provoqué par une grande différence de mobilité entre les atomes de fer et de manganèse, ce qui implique que sa manifestation sur les courbes dilatométriques soit sensible au nombre de contacts établis entre granules d'espèces différentes et à l'arrangement géométrique dans l'espace de ces mêmes granules. Donc, l'atténuation du gonflement d'origine KIRKENDALL observée sur les courbes dilatométriques pour ce groupe (au-delà de 70 % en Mn) est directement liée à la diminution du nombre des contacts entre granules de fer et de manganèse.

Le frittage suivant immédiatement la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ du manganèse, et qui va en s'accentuant jusqu'au mélange à 65 % Mn, puis décroît pour de plus fortes teneurs en cet élément, peut trouver sa justification si on envisage qu'il se produit un frittage au niveau des contacts entre granules de fer. Comme les granules de fer et de manganèse sont de dimen-

sions le plus souvent analogues, si l'arrangement géométrique du type hexagonal (27) permettant un nombre maximum de contacts entre granules de fer et de manganèse correspond à une teneur de 35 % Mn (fig. 22-a), il est possible (sur la base du même modèle géométrique) d'envisager un arrangement où subsistent encore des contacts entre granules de fer pour les mélanges plus chargés en manganèse (fig. 22-b). C'est donc au niveau de ces contacts que pourra se produire le frittage précédemment décrit. En fait, ce frittage débute dès 420°C, comme nous l'avons observé sur la courbe dilatométrique de frittage du fer pur ; mais dans ce domaine de températures, il est masqué par le gonflement KIRKENDALL. La mise en évidence de ce frittage est rendue possible à température plus élevée, par le fait que le gonflement dû à l'effet KIRKENDALL développé entre le Mn_β et le Fe_α, est ici réduit :

- d'une part, en raison de la diminution du nombre de contacts entre granules d'espèces différentes,
- d'autre part, en raison de la formation entre granules de Fe_α et de Mn_β d'une quantité importante de solution solide γ_{Fe} ; ce processus est schématisé sur la figure 23.

L'existence de cette solution solide γ_{Fe} diminue la différence de mobilité apparente entre atomes de Mn_β et Fe_α, comme le montre la figure 24 qui représente la variation du coefficient de diffusion du Mn_β dans les variétés allotropiques α et γ du fer. Pour les teneurs du groupe précédent (30 à 45 % Mn), cette même solution solide γ était d'une importance nettement plus réduite à cette température et, de ce fait, n'entra-

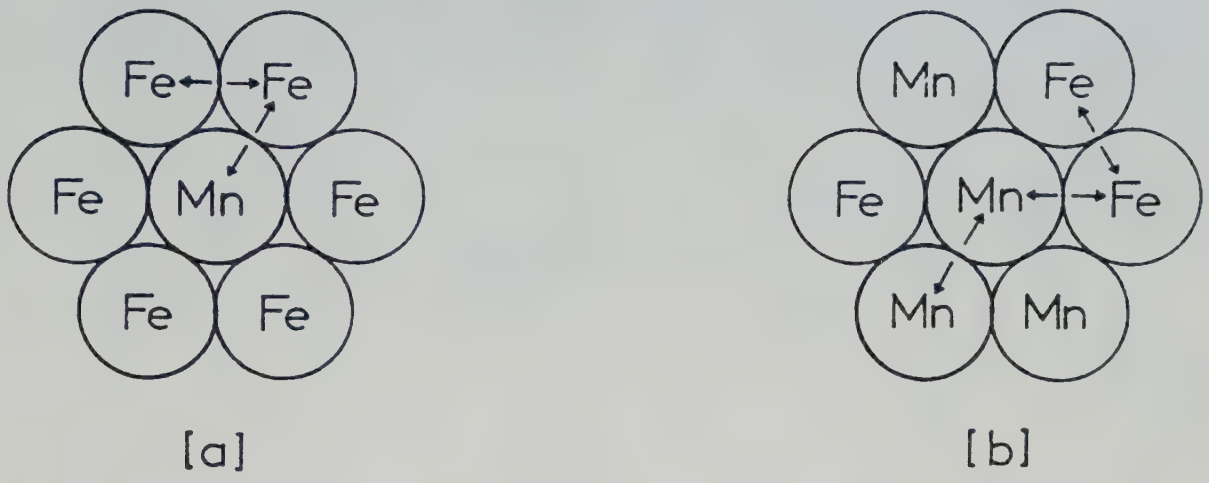


Fig. 22 : Assemblage conduisant au nombre maximum de contacts entre granules de fer et de manganèse.

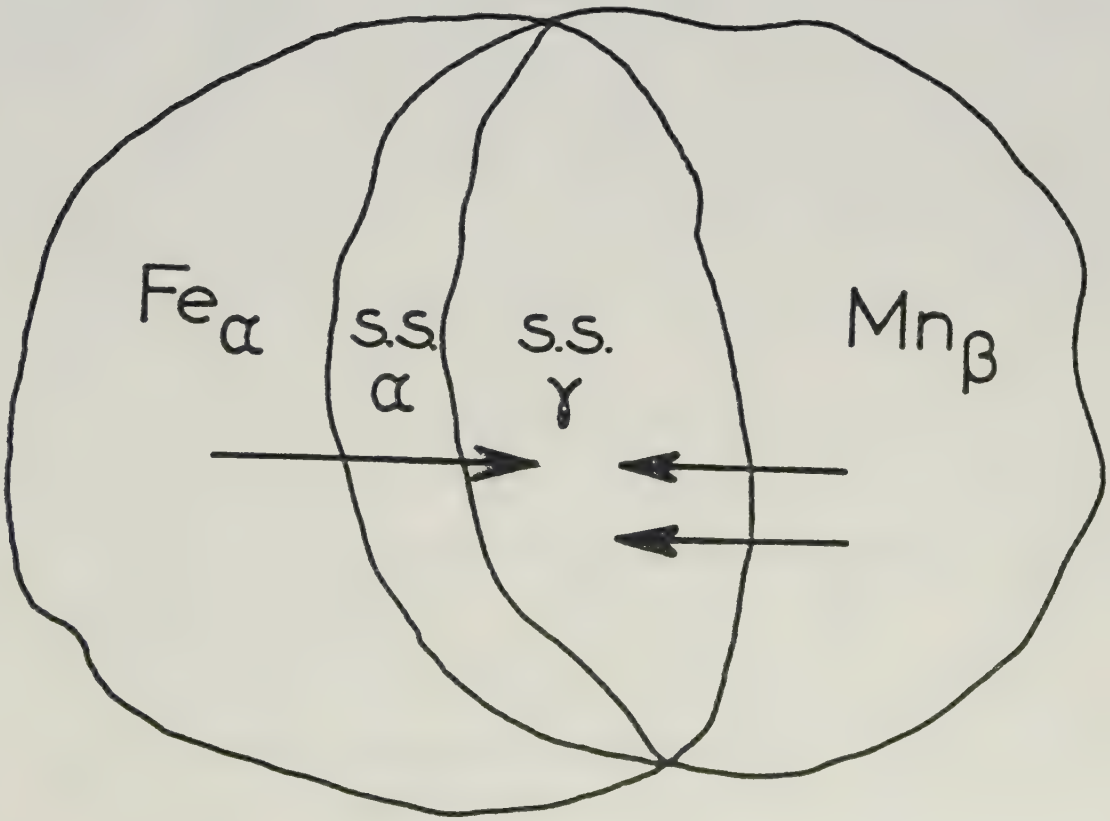


Fig. 23 : Zone de diffusion entre granules de Fe_{α} et de Mn_{β}.

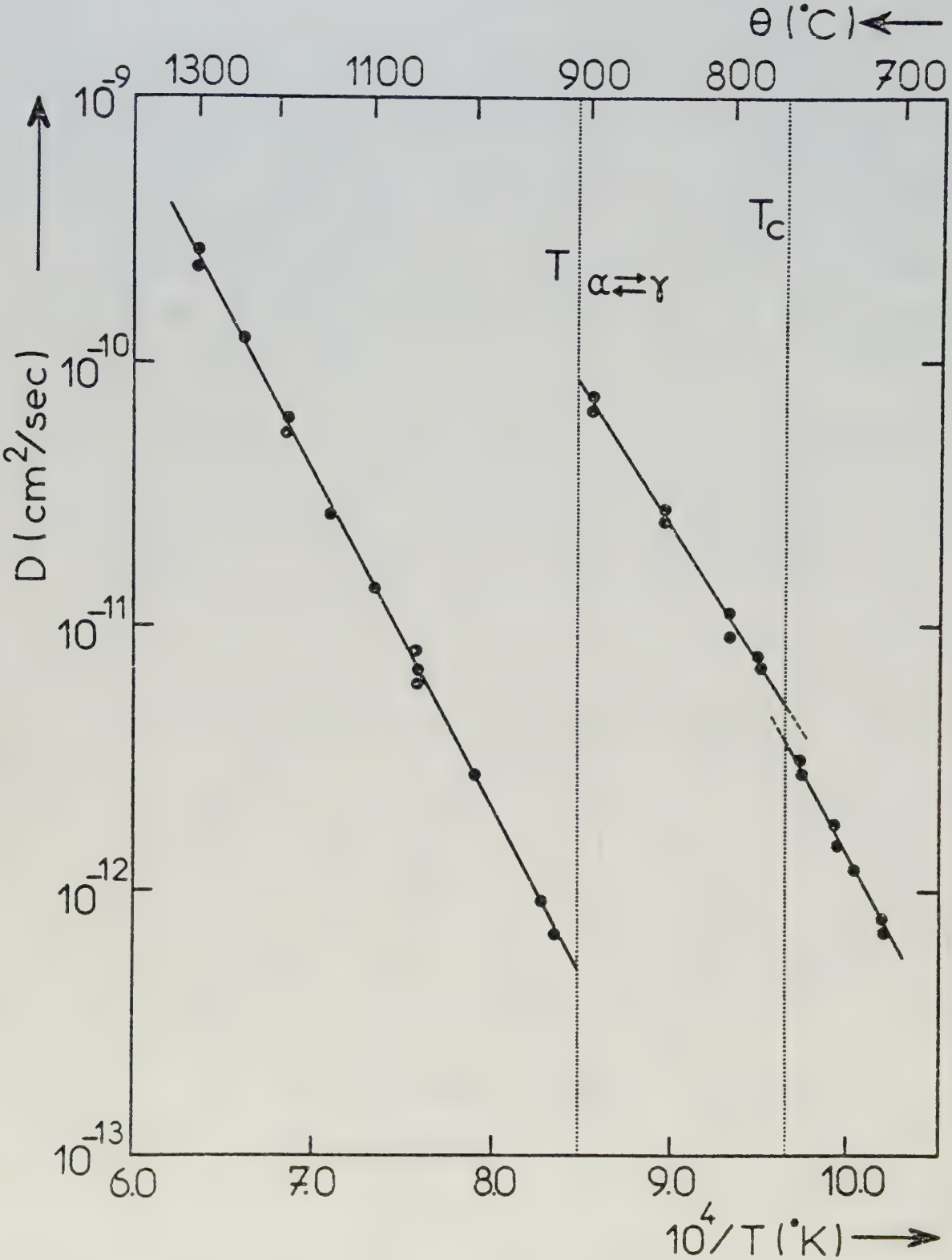


Fig. 24 : Variation du coefficient de diffusion du Mn_β dans les variétés allotropiques α et γ du fer.

vait pas la diffusion du Mn_β (diffusion qui était à l'origine d'un gonflement conséquent du type KIRKENDALL).

Pour les mélanges très chargés en manganèse, le nombre de contacts, soit du type Fe / Fe, soit du type solution solide $(Fe - Mn)_\alpha$ / solution solide $(Fe - Mn)_\alpha$, sont trop peu nombreux pour qu'il y ait retrait notable.

Afin d'étayer les hypothèses avancées ci-dessus, une étude par rayons X a été réalisée sur des agglomérés Fe 50 Mn, après traitement de 15 minutes à différentes températures. Les résultats obtenus avec le rayonnement d'une anticathode de fer sont reportés sur les figures 25 et 26.

Après un chauffage de 15 minutes à 600°C, on constate, par comparaison avec le spectre enregistré à partir d'un échantillon brut de compression que :

- la position angulaire des pics associés à la phase Mn_α reste inchangée, ce qui prouve que le fer n'a pratiquement pas diffusé dans le manganèse ; toutefois, ces pics diminuent d'amplitude indiquant ainsi qu'une partie du manganèse a diffusé dans le fer,
- il existe un déplacement angulaire très notable des pics associés à la phase Fe_α ; donc, malgré une température de traitement relativement faible, il s'est bien produit une diffusion importante du manganèse dans le Fe_α, ce qui justifie le fort effet KIRKENDALL observé en dilatométrie. Ceci est d'ailleurs confirmé par l'apparition de phase γ_{Fe} accompagnée de martensite hexagonale ε formée au cours du refroidissement.

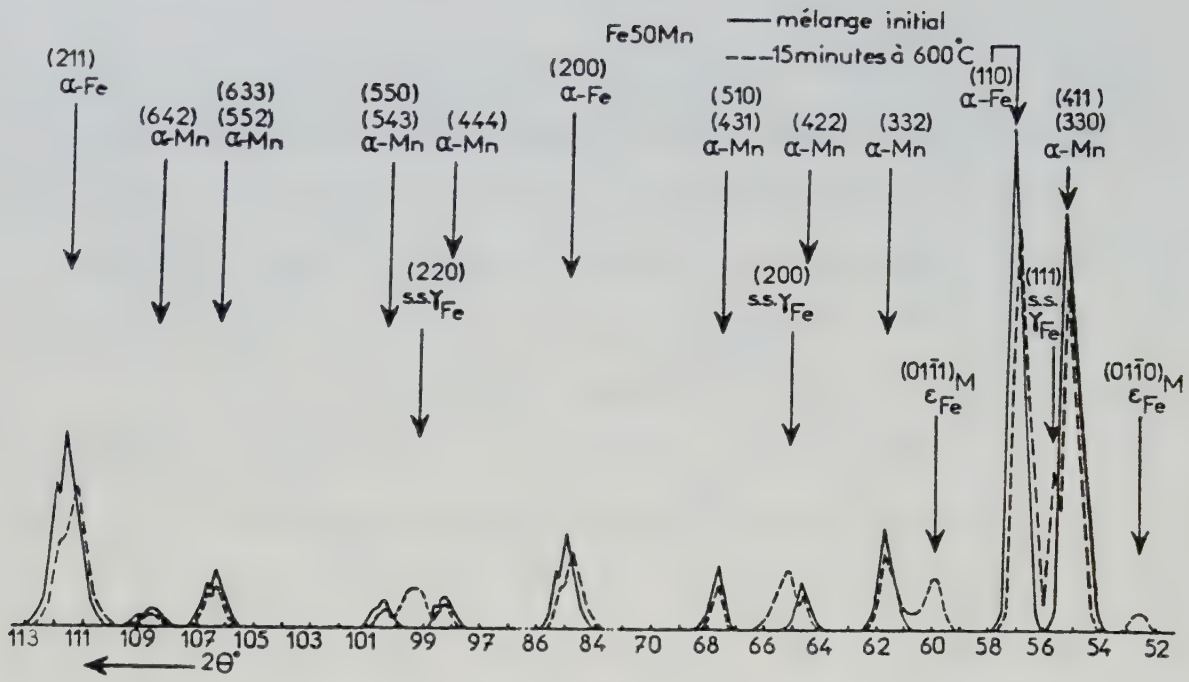


Fig. 25 : Diffractogrammes d'agglomérés Fe-50 Mn dans l'état comprimé et après un traitement de 15 minutes à 600°C.

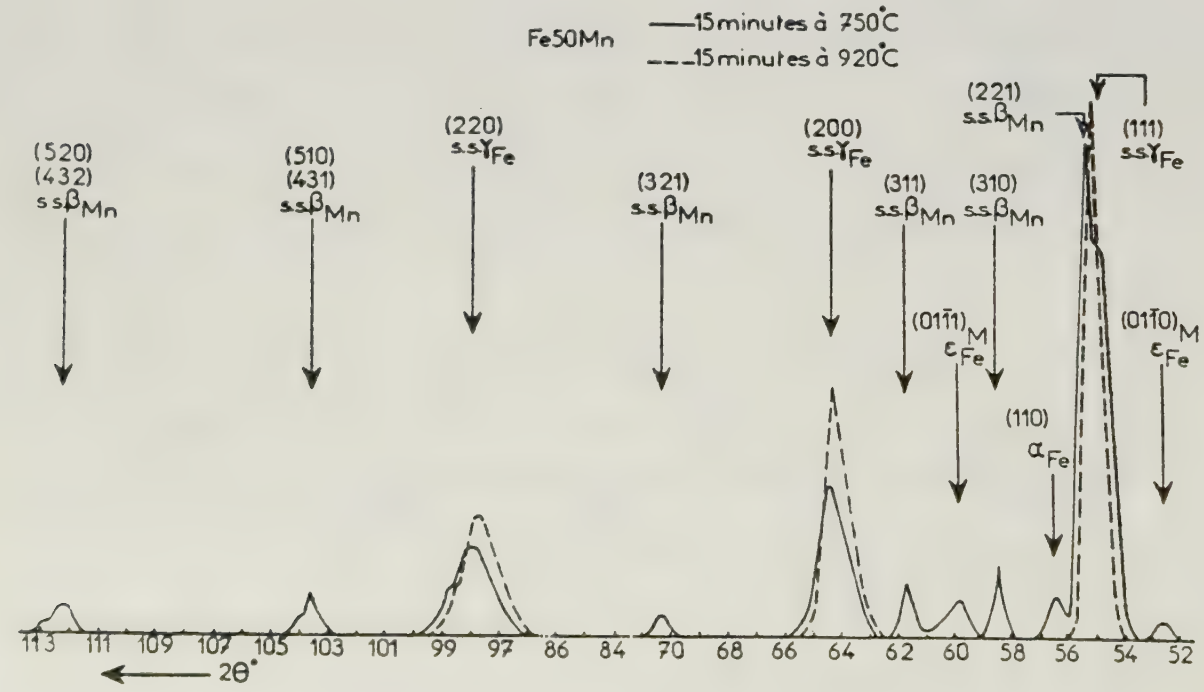


Fig. 26 : Diffractogrammes d'agglomérés Fe-50 Mn après traitements de 15 minutes soit à 750°C soit à 920°C.

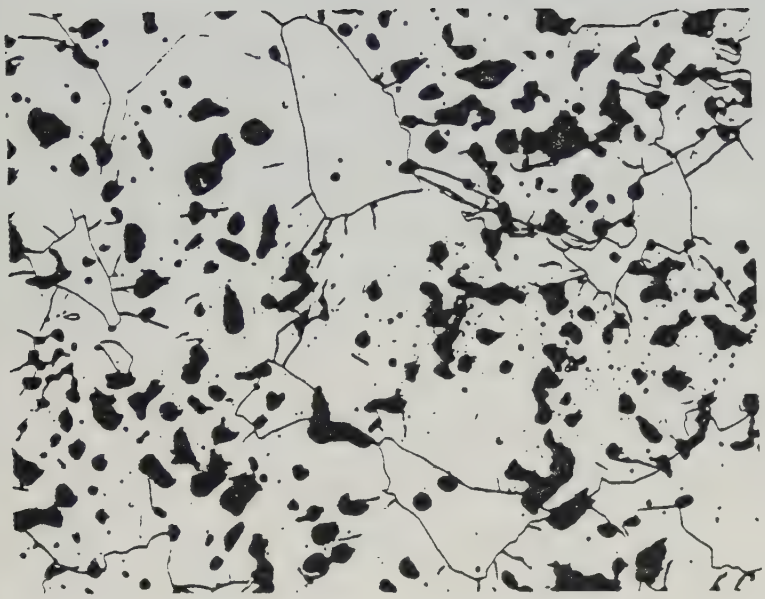


Fig. 27 : Fe 70 Mn après un cycle à 1200°C (x 500).

Après un chauffage à 750°C, on observe une évolution très sensible du diffractogramme :

- les solutions solides α_{Mn} se sont transformées en solutions solides β_{Mn} qui demeurent métastables à la température ambiante. De plus, les pics associés aux solutions solides de manganèse sont décalés ; si l'on tient compte des angles de diffraction correspondant au Mn_{β} pur à la même température, on constate que le déplacement s'est produit vers les valeurs angulaires supérieures, ce qui s'explique par une diffusion du fer dans le manganèse à cette température,
- les solutions solides α_{Fe} existent encore à 750°C, ce qui justifie la reprise du retrait observée après la transformation $Mn_{\alpha} \rightarrow Mn_{\beta}$,
- les pics associés aux solutions solides de γ_{Fe} sont d'une amplitude très importante, et de ce fait, la diffusion entre le fer et le manganèse se fera essentiellement à cette température à travers les solutions solides γ_{Fe} contenues dans les zones de raccordement.

Après un chauffage à 920°C, l'alliage est totalement austénitique et donc l'effet KIRKENDALL ne peut plus se développer.

Le frittage qui se développait, en phase β_{Mn} vers 900°C pour les mélanges contenant plus de 70 % Mn, s'interrompt à la transformation $\beta \rightarrow \gamma$ de l'alliage ; en effet, celle-ci provoque un grossissement du grain (fig. 27), ce qui a pour conséquence de localiser la porosité au sein des grains ; le phénomène développé dans ce cas est analogue à celui décrit lors du passage en phase austénitique des agglomérés de fer pur. Les

différentes températures relevées pour cette transformation $\beta \rightarrow \gamma$ sont en bon accord avec celles prévues par le diagramme d'équilibre proposé par HANSEN (17), montrant que l'alliage s'est déjà formé au cours d'un simple chauffage jusqu'à 1100°C.

II - 3 - Essais dilatométriques en condition isotherme

Les essais dilatométriques effectués en condition isotherme vont nous permettre d'étayer certaines hypothèses concernant les différents comportements des mélanges Fe - Mn au cours de leur frittage en condition anisotherme.

Les buts de tels essais étaient les suivants :

- explorer de façon plus précise le domaine des températures comprises entre 500°C et 600°C, dans lequel le premier phénomène notable de retrait se manifeste,
- étudier, plus en détail, l'évolution dimensionnelle se produisant dans l'intervalle 600-730°C, où il se développe, selon la teneur en manganèse, un ralentissement du frittage ou un gonflement,
- étudier le retrait observé immédiatement après le point de transformation $Mn_\alpha \rightarrow Mn_\beta$, pour les mélanges de teneurs supérieures à 50 % Mn, et préciser la cause de l'arrêt de ce retrait,
- déterminer le type de cinétique de retrait contrôlant l'évolution dimensionnelle des compacts à plus haute température.

Pour ce faire, trois mélanges, présentant des comportements caractéristiques des phénomènes observables au cours du frittage en condition anisotherme,ont été choisis à savoir : Fe - 11 Mn, Fe - 20 Mn et Fe - 65 Mn.

II - 3 - 1 - Teneur de 11 % manganèse

Les essais isothermes ont été réalisés à 550°C et 600°C (fig. 28-a) températures correspondant à une portion de courbe de dilatométrie anisotherme où il se produit encore un certain retrait ; au cours de ces maintiens isothermes, on peut d'abord observer une contraction progressive de l'échantillon que vient ensuite contrebalancer un phénomène de gonflement.

Afin de préciser le comportement du fritté dans la zone de température correspondant au ralentissement temporaire du retrait, nous avons réalisé un essai en condition isotherme à 650°C (fig. 28-a). La courbe obtenue présente le même aspect que celles obtenues aux températures inférieures ; toutefois, le gonflement intervient plus rapidement et il est d'une plus grande ampleur. Lors de la reprise du retrait qui suit le ralentissement temporaire évoqué ci-dessus, la courbe isotherme à 700°C (fig. 28-a) traduit un frittage assez important, suivi par un très léger gonflement : ce dernier est la preuve que l'effet KIRKENDALL n'est pas terminé à cette température, d'où la persistance de l'intervention des deux phénomènes antagonistes.

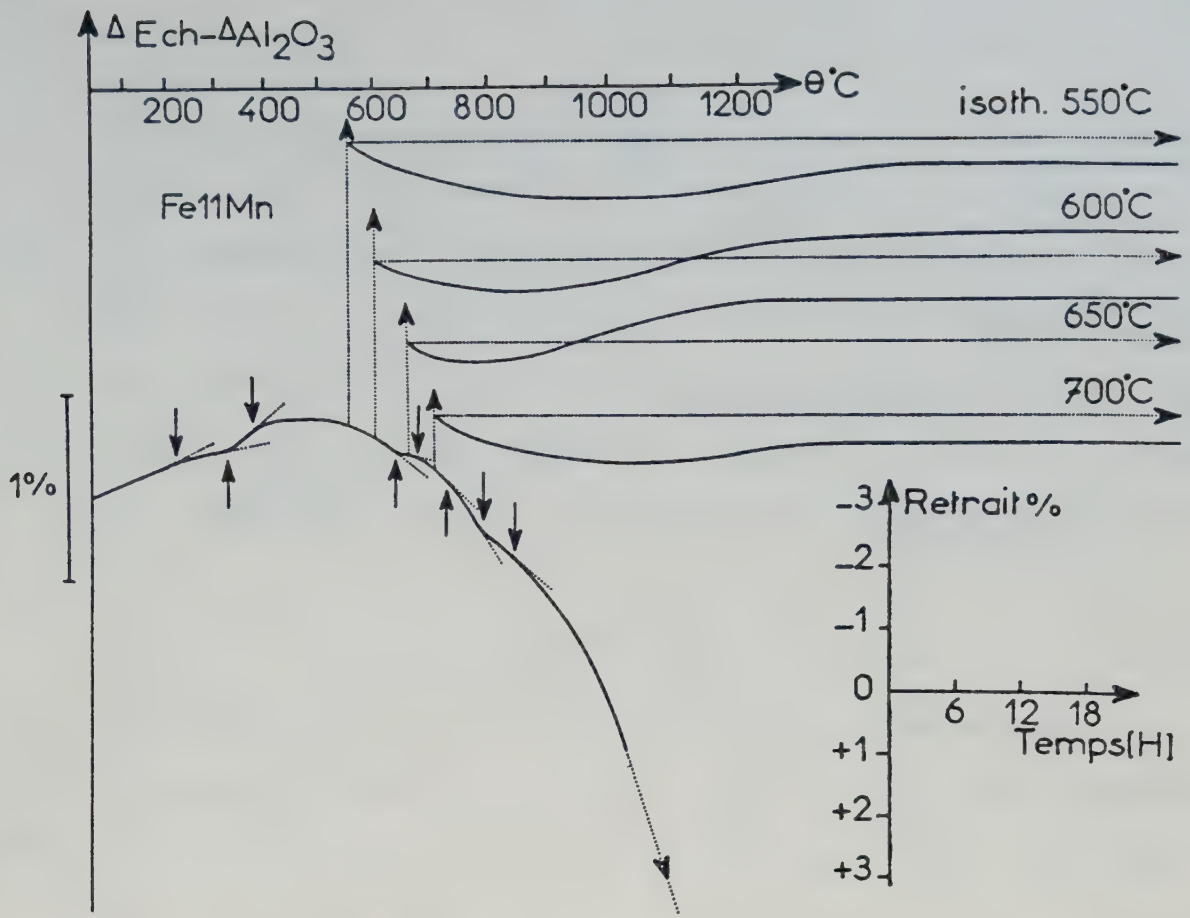


Fig. 28-a : Courbes dilatométriques isothermes à 550, 600, 650 et 700°C relatives au mélange Fe-11 Mn.

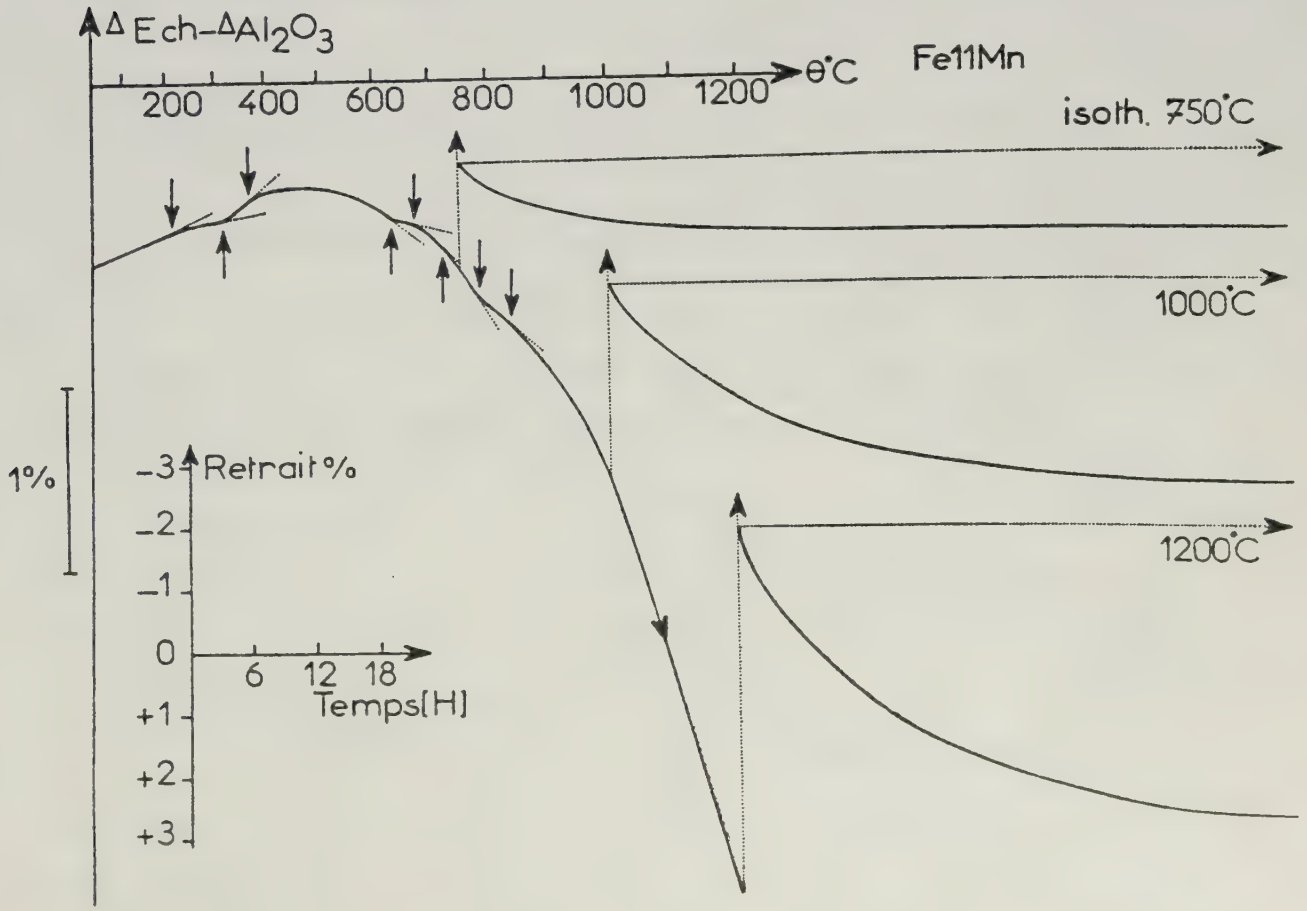


Fig. 28-b : Courbes dilatométriques isothermes à 750, 1000 et 1200°C relatives au mélange Fe-11 Mn.

Dès que la température de l'essai isotherme devient égale ou supérieure à 750°C (fig. 28-b), nous n'observons plus qu'un retrait dont l'importance croît avec la température de maintien ; il y a donc disparition de tout gonflement lorsque la température choisie est supérieure à 730°C, température correspondant à la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ du manganèse.

II - 3 - 2 - Teneur de 20 % manganèse

L'isotherme enregistrée dans la zone correspondant au premier stade du frittage à 550°C (fig. 29-a) présente la même allure que celle obtenue à partir du mélange à 11 % de manganèse ; on notera toutefois que, pour cette teneur plus élevée en manganèse, le retrait initial est plus faible ; le gonflement qui s'ensuit intervient plus rapidement, et il présente une valeur supérieure.

A 650°C (fig. 29-a), où prend place un gonflement en dilatométrie anisotherme, il se produit - dès le début du maintien isotherme - un gonflement que ne précède aucun retrait (contrairement à ce qui a été observé sur la courbe isotherme enregistrée à la même température sur le mélange à 11 % manganèse) : ce fait traduit l'importance du phénomène KIRKENDALL alors mis en jeu.

A 700°C sur la même figure 29 - a, la courbe isotherme est similaire à celle réalisée correspondant à la température de 550°C : on peut donc en déduire dans ce cas également que le phénomène KIRKENDALL n'est pas encore achevé.

Contrairement à ce qui a été observé pour le mélange à 11 % manganèse, il se manifeste encore à 750°C (fig. 29-b)

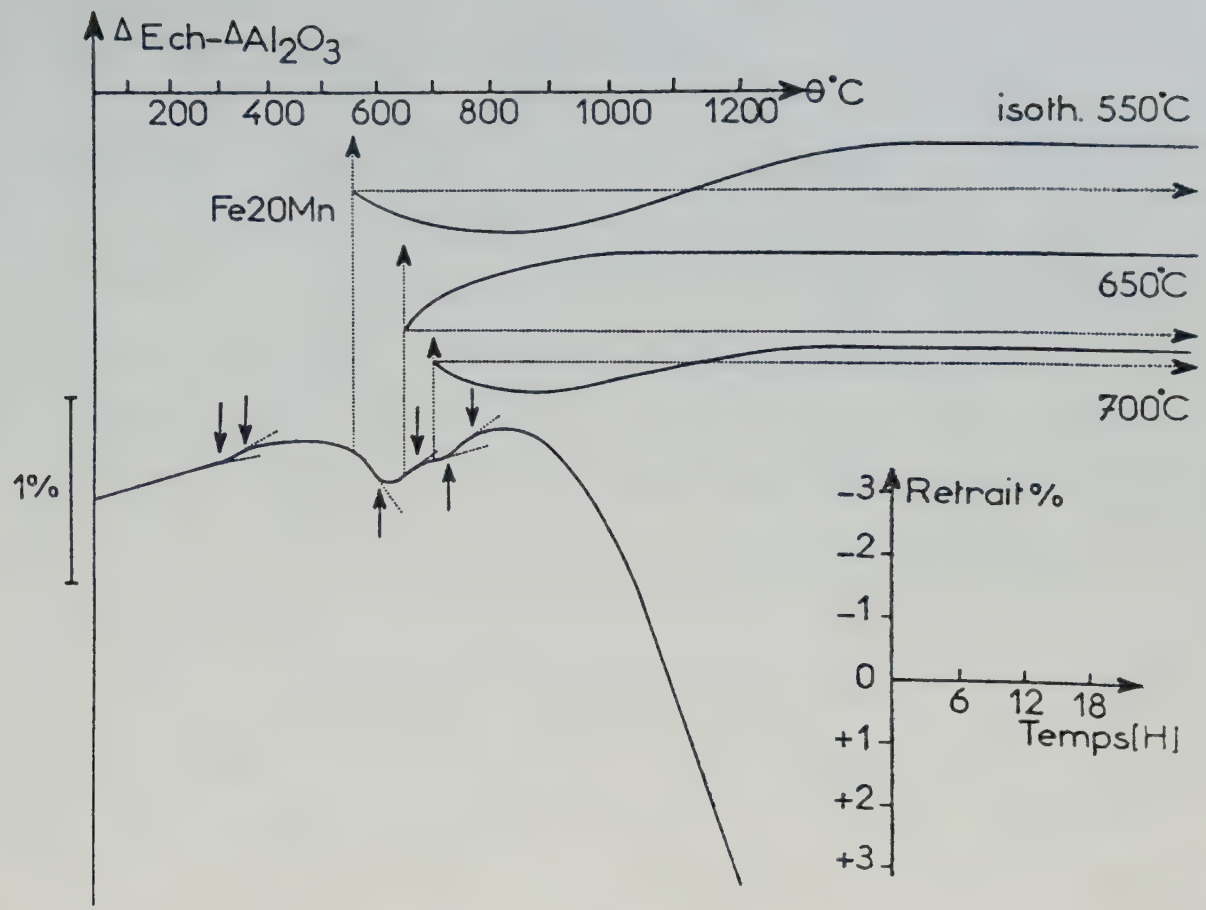


Fig. 29-a : Courbes dilatométriques isothermes à 550, 650 et 700°C relatives au mélange Fe-20 Mn.

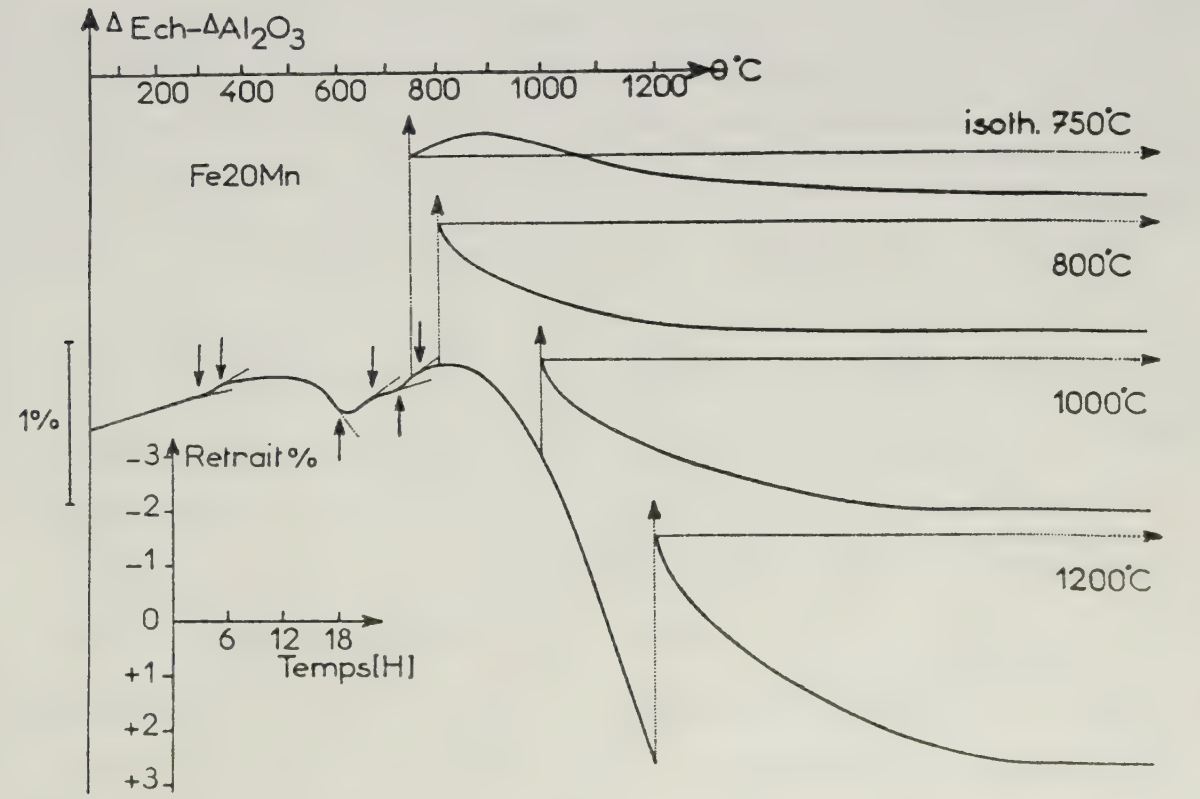


Fig. 29-b : Courbes dilatométriques isothermes à 750, 800, 1000 et 1200°C relatives au mélange Fe-20 Mn.

un gonflement suivi par un retrait : il y a donc, pour ce mélange, développement d'un gonflement à une température plus élevée que celle de la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ du manganèse.

Pour des températures de maintien, égale ou supérieure à 800°C (fig. 29-b), il ne se produit qu'un retrait dont l'importance est légèrement moins élevée que celle relevée sur le mélange Fe - 11 Mn.

II - 3 - 3 - Teneur de 65 % manganèse

Si l'on compare les courbes isothermes obtenues à 550°C (fig. 30-a), respectivement pour les mélanges à 65 et 20 % manganèse, on note que pour le mélange le plus chargé en manganèse, le retrait initial est plus modéré et qu'il s'achève plus rapidement pour être remplacé par un gonflement assez marqué.

Dans la zone où se produit un gonflement brutal en condition anisotherme, les essais réalisés à 600, 650 et 700°C (fig. 30-a), montrent toujours un gonflement dès le début du maintien en température ; ce gonflement présente une amplitude maximale pour le maintien à 650°C.

Les courbes dilatométriques anisothermes, après le passage $\alpha \rightarrow \beta$ du manganèse, montrent un retrait auquel succède un gonflement de l'échantillon. L'isotherme effectuée dans la zone du retrait à 750°C (fig. 30-a) présente, après le retrait initial, un gonflement très progressif. Les courbes isothermes enregistrées dans la zone du deuxième gonflement (en condition anisotherme) présentent un retrait suivi d'un

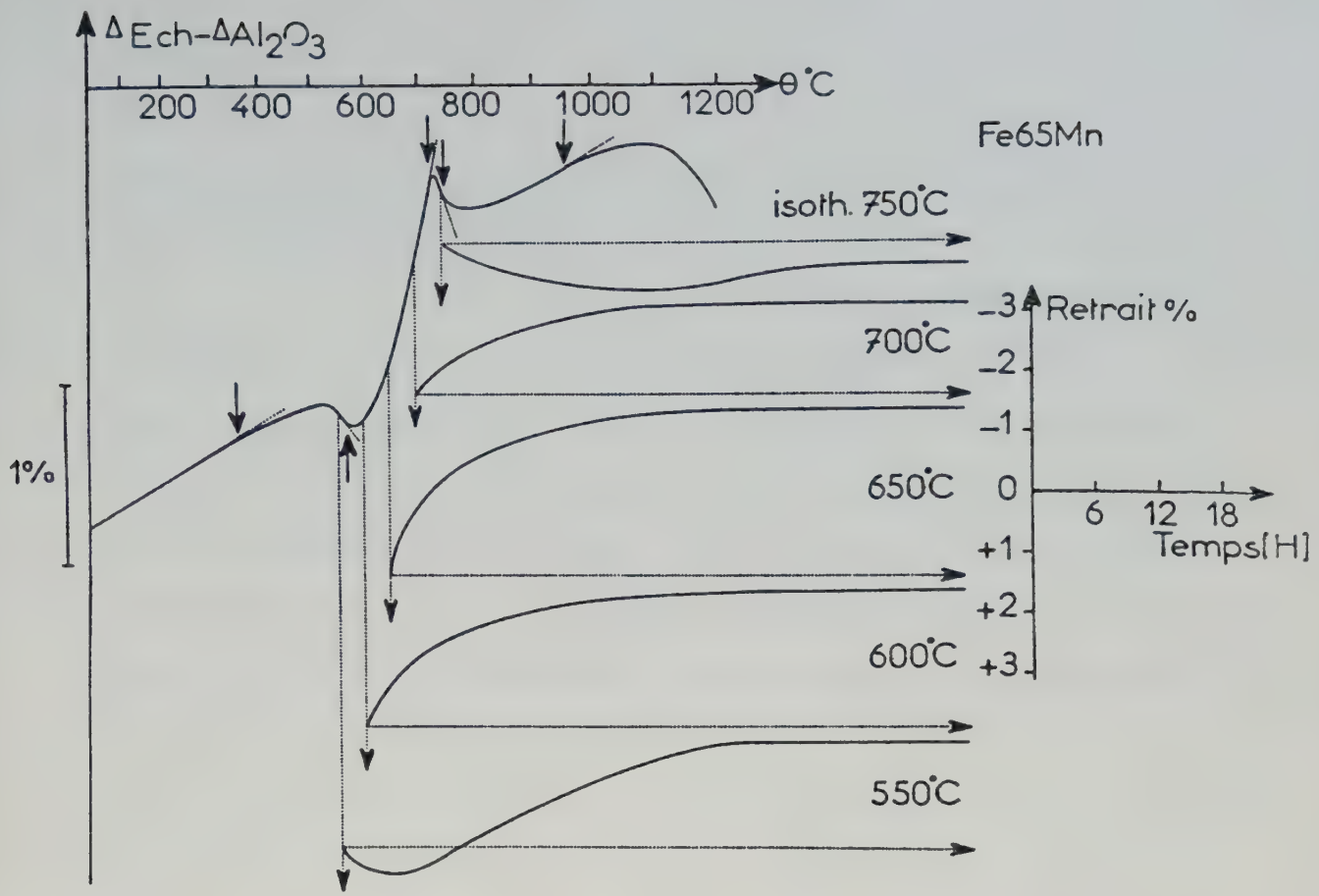


Fig. 30-a : Courbes dilatométriques isothermes à 550, 600, 650, 700 et 750°C relatives au mélange Fe- 65 Mn.

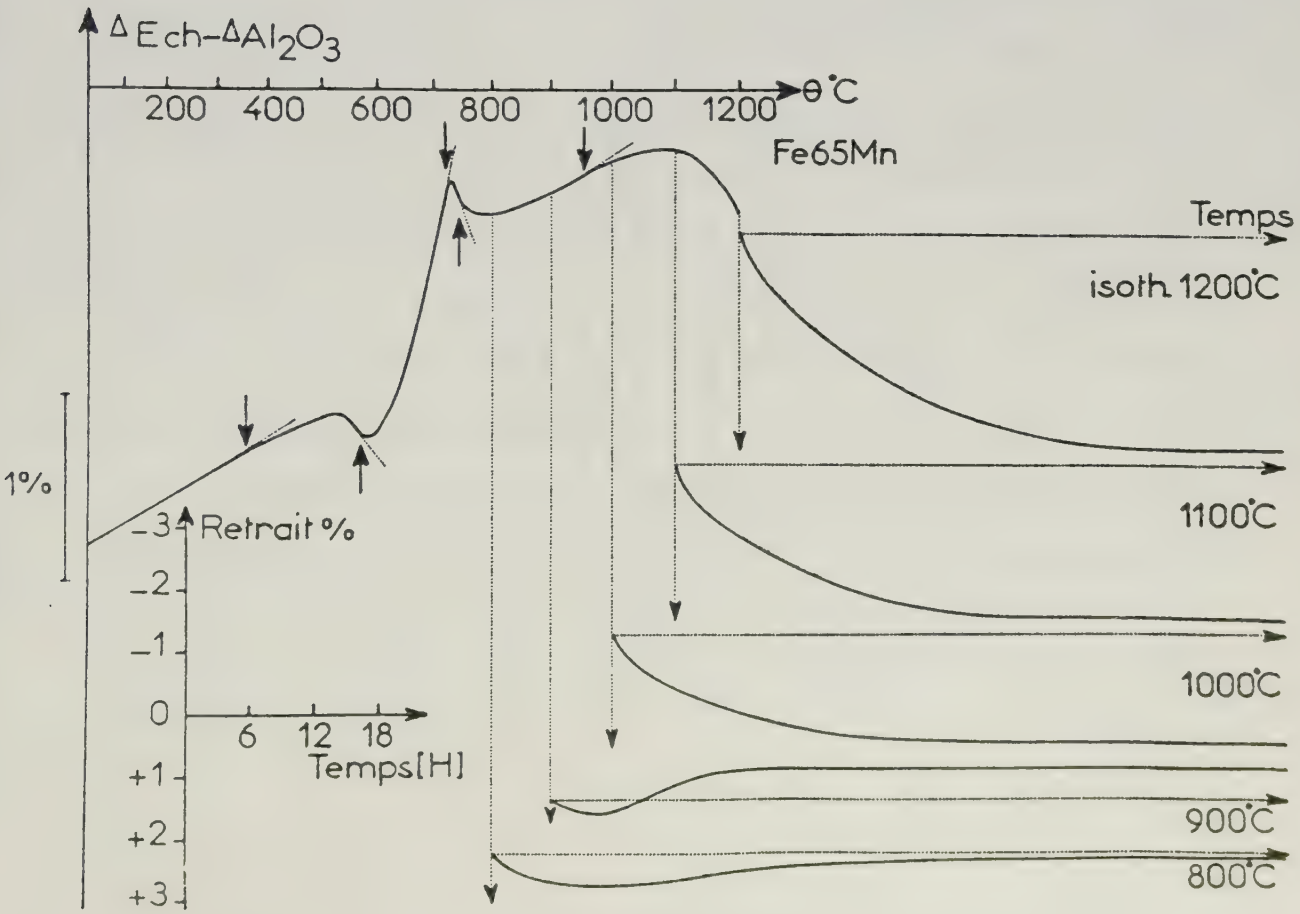


Fig. 30-b : Courbes dilatométriques isothermes à 800, 900, 1000, 1100 et 1200°C relatives au mélange Fe- 65 Mn.

gonflement, lequel s'accentue quand la température du maintien est plus élevée (voir les courbes enregistrées à 800 et 900°C : figure 30 - b).

Aux plus hautes températures d'essais en condition isotherme le retrait, qui est seul observable, croît avec la température adoptée pour l'essai. L'amplitude du retrait obtenue est relativement plus faible, pour les mélanges de cette teneur, que celle observée avec une teneur de 20 % manganèse à des températures analogues.

II - 3 - 4 - Discussion

De l'examen détaillé des courbes dilatométriques enregistrées, il apparaît que nous avons à considérer deux questions principales concernant :

- d'une part, l'origine du gonflement intervenant après un maintien plus ou moins prolongé à une certaine température, et ceci même dans des zones où ne semble intervenir en dilatométrie anisotherme que le seul frittage du comprimé,
- d'autre part, l'apparition d'un frittage transitoire situé après la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ du manganèse.

Nous allons donc considérer successivement les différents intervalles de températures où se développent ces phénomènes.

a) Retrait important se manifestant entre 500 et 600°C

Dans cet intervalle de températures, deux phénomènes se succèdent au cours du temps : tout d'abord,un frittage correspondant au rapprochement des centres géométriques des granules lors de la formation de ponts entre ces mêmes granules, puis un gonflement attribuable à un effet KIRKENDALL dû à la grande différence de mobilité entre atomes de Mn et de Fe. Il apparaît ainsi que la courbe obtenue est la résultante de ces deux phénomènes antagonistes dont l'un - le retrait - est prépondérant lors des premiers temps de maintien, alors que le gonflement d'origine KIRKENDALL l'emporte pour des temps de maintien prolongés. De ceci, il ressort que le retrait apparent observable sur les courbes de dilatométrie anisotherme est la résultante de ces deux effets contradictoires.

b) Phénomène de ralentissement du retrait ou du gonflement observé entre 600 et 730°C

Dans cet intervalle de températures, la différence de mobilité des deux types d'atomes en présence est nettement accrue, il en résulte que l'on observe, dès le début du maintien, un gonflement dont l'importance s'accroît au fur et à mesure que les échantillons sont plus chargés en manganèse. L'effet KIRKENDALL, qui est à l'origine de ce gonflement, aura pour conséquence principale la formation d'un excès de

lacunes dans les granules de poudre de l'élément diffusant le plus rapidement ; ces lacunes pouvant éventuellement se condenser sous forme de pores, ces pores s'ajouteront à ceux préexistant dans les agglomérés après leur mise en forme et non encore éliminés par frittage. Ces pores de 2ème espèce sont d'ailleurs observables en micrographie (fig. 20 et 21). Il y a donc confirmation de l'hypothèse que nous avions formulée précédemment quant à l'origine du gonflement apparaissant à ces températures lors du frittage en condition anisotherme.

c) Phénomènes intervenant après la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ du manganèse

Pour un mélange contenant 11 % de manganèse, l'enregistrement dilatométrique en condition isotherme indique la seule intervention du frittage ; on vérifie ainsi l'hypothèse que pour ce groupe de mélanges (7 % - 11 % Mn) il n'existe pas, après la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ du manganèse, d'effet KIRKENDALL entre le Fe_α et le Mn_β , du fait de la faible teneur en manganèse dans les comprimés, et donc qu'à cette température la majorité du manganèse se trouve alors sous forme de solutions solides (Fe - Mn).

Lorsque la teneur en manganèse est de 20 %, la quantité de cet élément est suffisante pour que se développe un autre effet KIRKENDALL entre le fer et le Mn_β comme l'indique l'enregistrement en condition isotherme à 750°C par exemple (voir fig. 29-b).

L'accroissement très important de la teneur en manganèse dans le cas du mélange à 65 % Mn permet d'observer les évolutions suivantes des courbes isothermes :

- le gonflement d'origine KIRKENDALL s'atténue, principalement en raison du fait que, pour l'essentiel, il s'est déjà développé dans le domaine où interdiffusent le Fe_α et le Mn_α,
- cette atténuation de l'effet KIRKENDALL permet alors de mettre en évidence le frittage entre granules de fer immédiatement après la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ du manganèse.

Notons toutefois que, sur les courbes isothermes réalisées dans la zone où se produit ce phénomène, il existe une compétition entre deux effets :

- le frittage au niveau des contacts Fe / Fe ou entre couches de solutions solides $(Fe / Mn)_\alpha$,
- le gonflement lié à l'effet KIRKENDALL développé entre le fer et le Mn_β ; ce dernier devient progressivement de plus en plus important lorsque la température du maintien isotherme est élevée.

d) Frittage intervenant à plus haute température (supérieure à 900°C)

Les courbes isothermes enregistrées dans cette zone de températures (fig. 28-b , 29-b et 30-b) vont nous permettre de déterminer le type de cinétique de retrait contrôlant l'évolution dimensionnelle des compacts dans ce domaine de températures. Les résultats obtenus montrent, tous, que ces courbes ont une allure parabolique en fonction du temps de maintien. Si l'on prend arbitrairement comme élément de compa-

raison le retrait acquis par les divers échantillons après 30 h de maintien isotherme à température donnée, on constate que les cinétiques de retrait isotherme commencent par être d'autant plus notables que la température de l'essai est elle-même plus élevée et que le comprimé contient moins de manganèse ; ceci indique clairement que le retrait acquis dans ce domaine de températures est principalement lié à la teneur en fer des comprimés.

II - 4 - Etude thermogravimétrique

Les phénomènes intervenant, en général à basse température sur les courbes dilatométriques et que nous avons attribués à des réactions d'oxydation et / ou de réduction, peuvent être également étudiés par analyse thermogravimétrique, sous atmosphère d'hydrogène "U". Les vitesses de chauffage et de refroidissement utilisées étaient analogues à celles mises en oeuvre en dilatométrie.

Avant de décrire les courbes enregistrées à partir des mélanges Fe - Mn, nous allons brièvement rappeler les principaux résultats obtenus avec des poudres des éléments purs :

- la réduction de l'oxyde superficiel Fe_3O_4 par la réaction :

$$Fe_3O_4 + 4\,H_2 \rightarrow 3\,Fe + 4\,H_2O \qquad (1)$$

intervient dans l'intervalle des températures comprises entre 220 - 350°C et se traduit par une perte de masse assez brutale,

- pour ce qui est du manganèse, nous avons noté que le gain de masse dû à l'oxydation de cet élément par les réactions :

$$Mn + 1/2\ O_2 \rightarrow MnO \qquad (2)$$

$$Mn + (H_2O)_v \rightarrow MnO + H_2 \qquad (3)$$

débute à 250°C et se poursuit continuement tout au long du chauffage de l'échantillon. Au cours du refroidissement, l'oxydation se poursuit mais de façon limitée.
Les mélanges choisis pour cette étude sont représentatifs de chacun des groupes de teneurs que nous avons définis lors de l'étude dilatométrique du frittage.

Pour les mélanges dont la teneur en manganèse est faible, nous pouvons constater qu'avec une addition limitée à 5 % Mn, l'allure de la courbe se trouve profondément modifiée, si on la compare à celle correspondant au fer pur (fig. 31-a). L'amplitude traduisant la perte de masse due à la réduction de l'oxyde de fer contenu dans le mélange est nettement plus faible, et la pente de la courbe thermogravimétrique relative à ce phénomène est moins importante par référence à celle du fer pur.

Ce phénomène intervient également dans un intervalle de températures plus étroit, à savoir : 225 - 340°C ; il est immédiatement suivi d'un gain de masse ininterrompu, jusqu'à la température maximale atteinte, lequel est provoqué par l'oxydation du manganèse.

Les phénomènes intervenant en-deçà de 340°C peuvent aisément s'interpréter en se référant aux courbes thermogravimétriques des éléments purs ; il y a superposition de deux

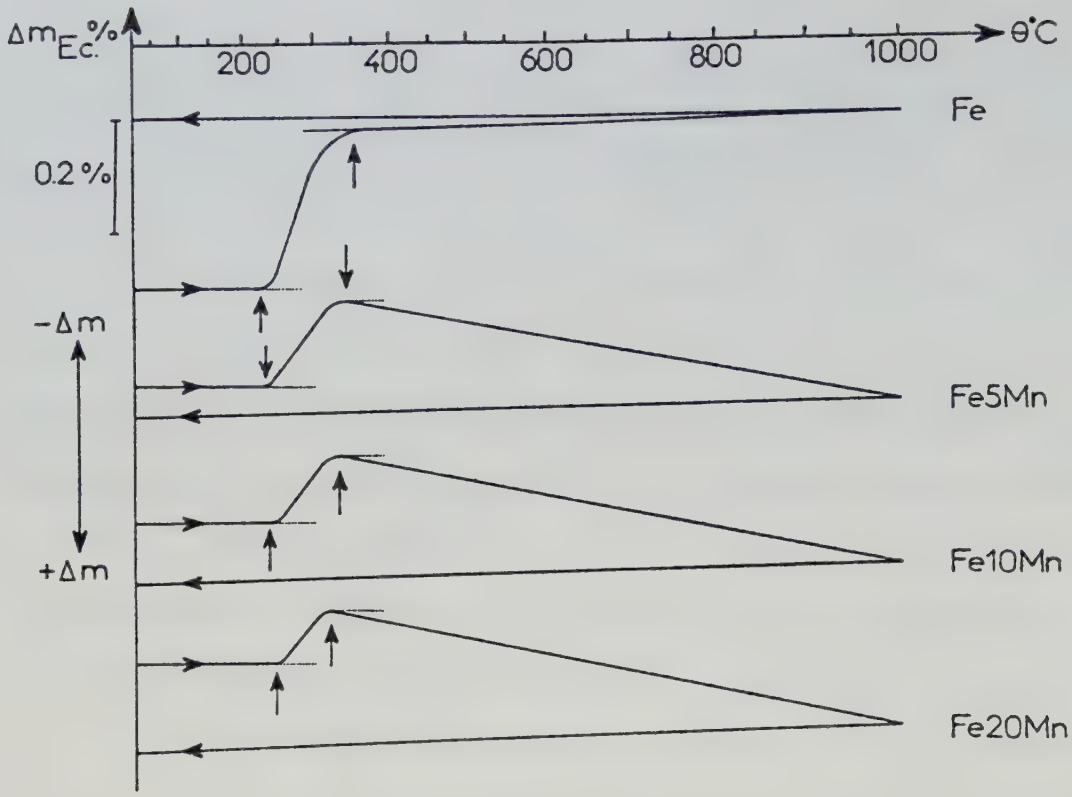


Fig. 31-a : Courbes thermogravimétriques obtenues pour les mélanges contenant de 0 à 20 % pds de manganèse.

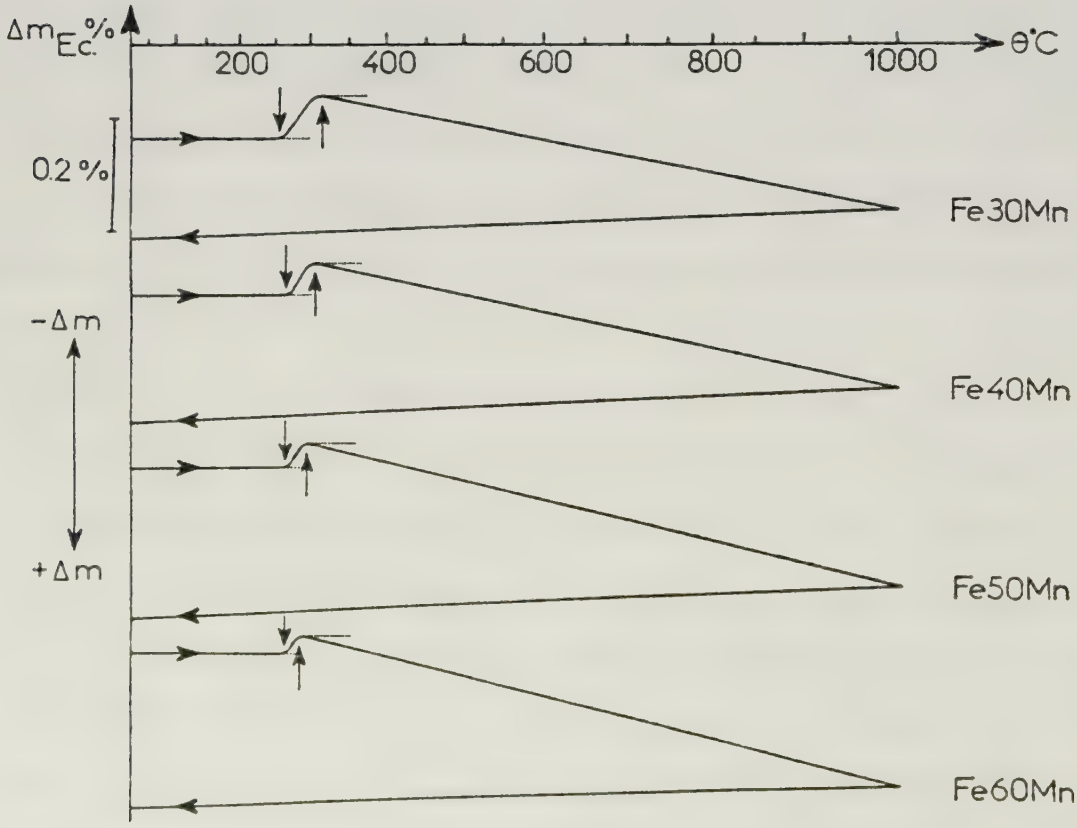


Fig. 31-b : Courbes thermogravimétriques obtenues pour les mélanges contenant de 30 à 60 % pds de manganèse.

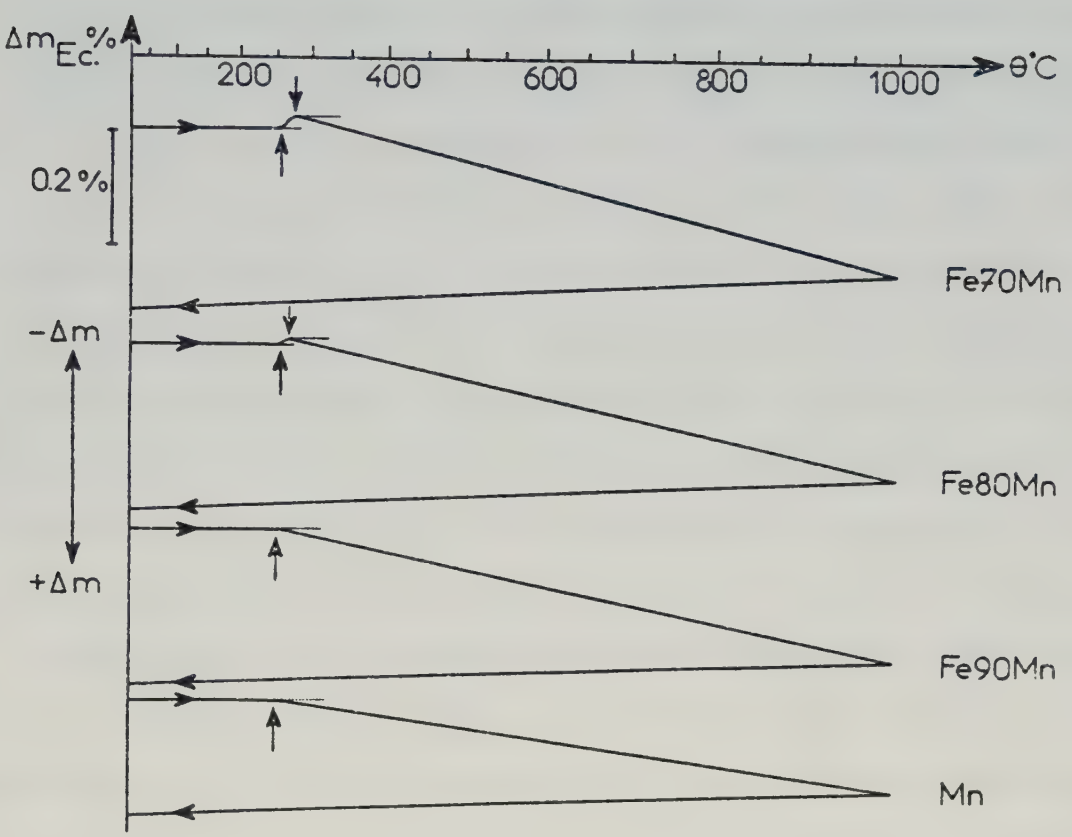


Fig. 31-c : Courbes thermogravimétriques obtenues pour les mélanges contenant de 65 à 100 % pds de manganèse.

phénomènes qui sont, d'une part la réduction de Fe_3O_4 (perte de masse), et d'autre part, l'oxydation du manganèse (gain de masse). Donc le manganèse,dès son addition (même limitée) au fer, joue un rôle prépondérant lors des phénomènes d'oxydation et de réduction : ceci explique les profondes modifications d'allure des courbes dilatométriques à basse température.

Pour les mélanges plus chargés en manganèse (fig. 31 a, b et c), nous pouvons observer une évolution progressive traduisant la part de plus en plus prépondérante exercée par l'oxydation du manganèse. La température apparente de début de réduction de Fe_3O_4 s'élève progressivement, et celle indiquant la fin apparente de réduction décroît avec les teneurs croissantes en manganèse. En fait, cette réaction chimique de réduction de l'oxyde de fer intervient toujours à la même température (220°C), mais son début est masqué par l'oxydation de plus en plus notable du manganèse. De même, la diminution de la température correspondant à la fin de cette réaction, indique l'effet prépondérant de l'oxydation du manganèse, qui parvient à masquer totalement la perte de masse provoquée par la réduction de l'oxyde de fer pour le mélange à 90 % de manganèse.

Les valeurs des gains de masse, dûs à l'oxydation du manganèse entre la fin apparente de réduction de Fe_3O_4 et la température maximale atteinte, croissent avec la teneur en cet élément pour passer par un maximum lorsque la teneur est de 70 % en manganèse (fig. 31-c) et décroître ensuite. Ceci

s'explique par le fait que l'oxyde de manganèse peut se former soit suivant la réaction (2), soit suivant la réaction (3). L'hydrogène "U" utilisé contient en effet 5 vpm d'oxygène qui donne naissance à une quantité similaire de vapeur d'eau ; d'autre part, la réduction de l'oxyde de fer par l'hydrogène dégage aussi de la vapeur d'eau qui contribue de son côté à oxyder le manganèse. Deux phénomènes peuvent donc contribuer au gain de masse observé : l'accroissement de la teneur en manganèse provoque un gain de masse directement lié à la formation de MnO par oxydation ; en contre partie, la diminution de la teneur en fer défavorise l'oxydation du manganèse du fait que la quantité de vapeur d'eau dégagée par la réduction de $Fe_3 O_4$ s'en trouve diminuée d'autant. Il est donc prévisible que l'on doive observer un gain de masse maximum pour un mélange de teneur appropriée (70 % de manganèse).

Une autre manifestation de ces phénomènes est le gain de masse plus faible observé dans le cas du manganèse pur comparativement à celui manifesté par le mélange Fe - 90 Mn ; pour ce mélange, la présence d'une quantité, même limitée, de fer est suffisante pour accroître l'importance de l'oxydation.

Remarquons qu'au cours du refroidissement, l'oxydation continue, mais à un niveau moindre que durant le chauffage ; ceci s'observant pour tous les mélanges étudiés.

II - 5 - Etude de l'effet KIRKENDALL

II - 5 - 1 - Couples de diffusion

Afin de confirmer les hypothèses avancées lors de l'interprétation des phénomènes dilatométriques où intervenait en particulier la notion de mobilité relative des atomes de fer et de manganèse, nous avons été amené à étudier, à diverses températures, les phénomènes d'interdiffusion entre ces deux éléments.

Cette étude n'a pas été réalisée par la technique usuelle des lits de poudres copressés (28) et (29), car les valeurs des coefficients de dilatation thermique du fer et du manganèse sont très différentes ($\alpha_{Fe_\alpha} = 11{,}9.10^{-6}.°C^{-1}$; $\alpha_{Mn_\alpha} = 37.10^{-6}.°C^{-1}$). Cependant, nous avons mis en oeuvre une technique qui en découle :

- à l'intérieur d'une matrice cylindrique (Ø = 20 mm), nous avons disposé un lit de fer tassé légèrement à l'aide du poinçon supérieur de façon à obtenir une surface plane, au centre de laquelle nous avons posé un échantillon de manganèse pré-comprimé dans les conditions habituelles sous forme d'un parallélépipède (10 x 5 x 5 mm),
- puis, nous avons ajouté de la poudre de fer afin d'obtenir finalement un échantillon cylindrique dont l'épaisseur était de l'ordre de 10 mm après compression uniaxiale sous 500 MPa.

Les agglomérés ainsi obtenus ont été traités respectivement :

- 12 heures à 1200°C, température à laquelle le fer est sous la forme allotropique γ et le manganèse sous la forme δ,
- 72 heures à 1000°C, température à laquelle le fer se trouve sous forme allotropique γ et le manganèse est de structure β,
- 2200 heures à 650°C, température à laquelle le fer et le manganèse se trouvent sous la forme allotropique α.

A l'issue des divers traitements thermiques, chaque échantillon a été découpé suivant un plan perpendiculaire aux interfaces initiales Fe / Mn. Après polissage, la microstructure doit être révélée par une attaque chimique qui est rendue délicate par la différence de réactivité du fer et du manganèse ; c'est pourquoi, nous avons utilisé un bain d'attaque au picral, suivi d'une immersion très rapide dans un bain de nital à 2 % afin de révéler la structure ferritique.

a) Couple traité à 1200°C

La structure micrographique du couple Fe / Mn traité à 1200°C est mise en évidence sur la figure 32. On peut ainsi distinguer cinq zones, numérotées de I à V.

A chaque extrêmité du couple, on observe deux zones qui correspondent au frittage des éléments purs : Fe_γ (zone V) et Mn_δ (zone I) ; la porosité résiduelle est très importante à l'intérieur du manganèse par rapport à celle résultant du frittage du fer pur : en effet, l'étude dilatométrique et micrographique du frittage de ces éléments purs, présentée précédemment, a montré que le manganèse se densifie nettement moins bien que le fer.

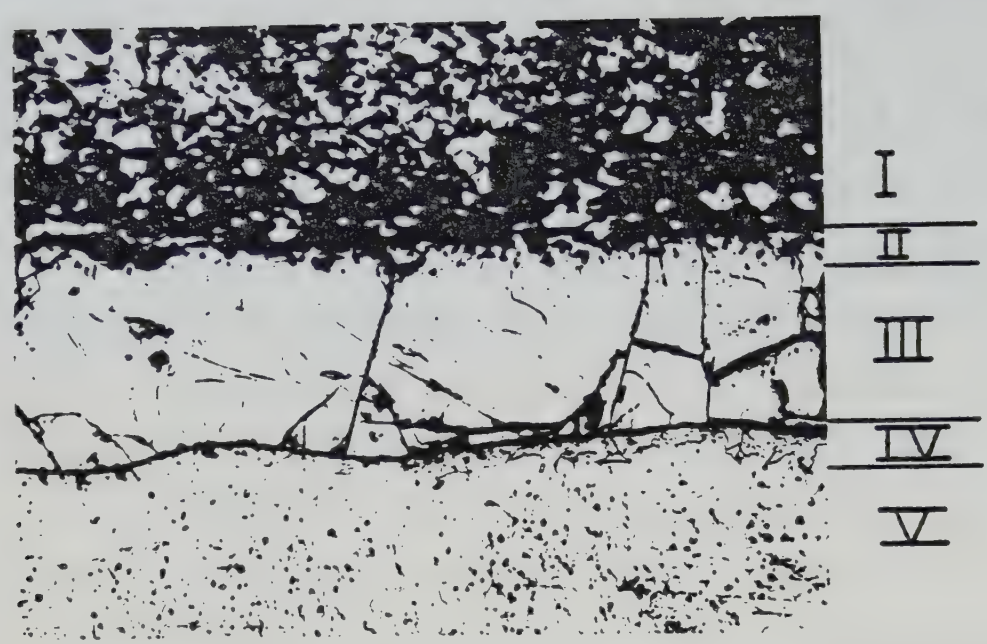


Fig. 32 : Couple de diffusion Fe / Mn traité 12 h à 1200°C (x 200).

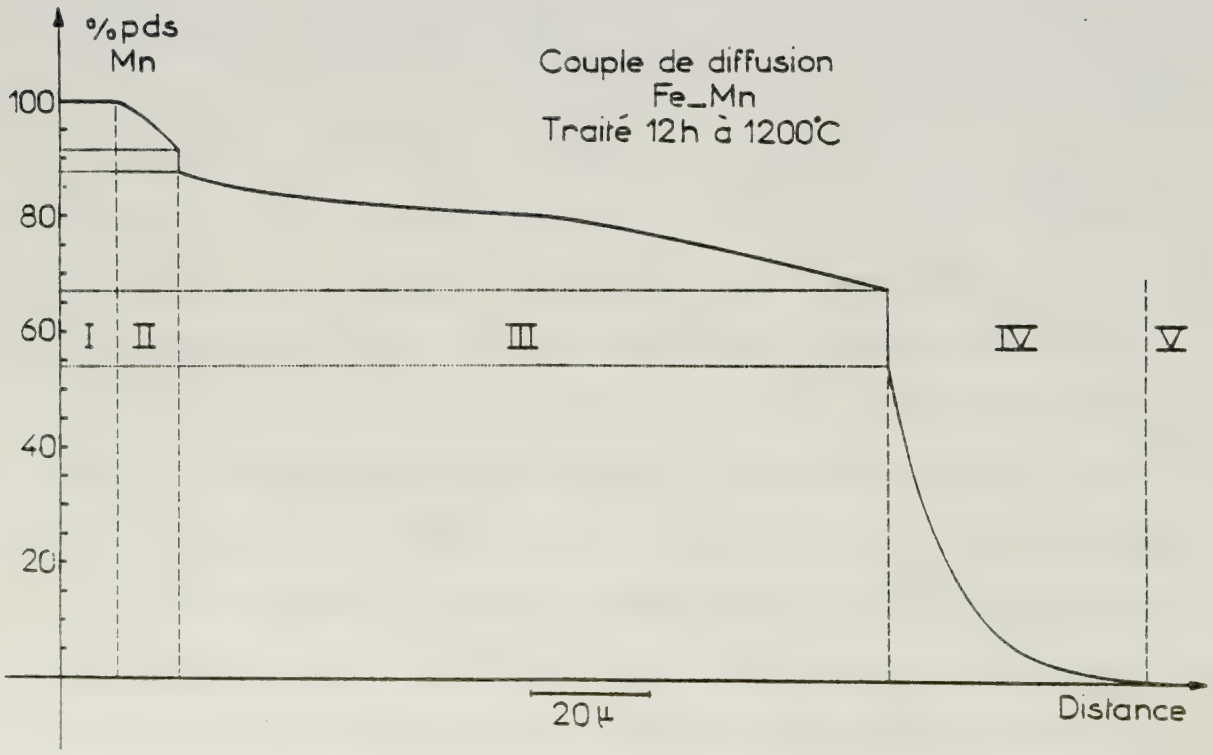


Fig. 33 : Courbe de variation de la concentration en manganèse pour le couple traité à 1200°C.

Entre ces deux zones extrêmes, on observe la zone de diffusion dont le profil de concentration a été analysé par microsonde électronique (fig. 33). On constate ainsi que :

- au voisinage du manganèse pur, existe une zone II à l'intérieur de laquelle la teneur en manganèse décroît jusqu' à 92 % pds environ. Cette zone correspond donc à une solution solide δ_{Mn} de fer dans le manganèse de structure C.C., en accord avec le diagramme d'équilibre proposé par HANSEN (17). Sur la micrographie, on observe que cette zone contient de nombreux pores de forme irrégulière ; dont la taille est supérieure à celle des pores apparaissant au sein du fer pur ; cette morphologie est caractéristique de celle résultant d'un effet KIRKENDALL,
- il existe une zone III assez étendue dont la teneur en manganèse varie continuement entre 87 et 67 % pds. Cette zone correspond à la solution solide quadratique γ_{Mn} du fer dans le manganèse. L'interface entre les zones II et III est mise en évidence sur la figure 33 par une chute brutale de la concentration (entre 92 % et 87 % Mn) traduisant l'équilibre thermodynamique entre les phases δ_{Mn} et γ_{Mn} à cette température (1200°C). Sur la micrographie, la zone III apparaît nettement densifiée par rapport aux zones adjacentes,
- au-delà de cette zone III, la figure 33 met en évidence une zone IV à l'intérieur de laquelle la teneur en manganèse diminue de façon rapide de 54 à 0 %. Cette zone correspond à une solution solide C.F.C. : γ_{Fe} de manganèse dans le fer.

L'interface entre les zones III et IV est visualisée, sur la figure 33, par une chute importante de la concentration (entre 67 et 54 % Mn) traduisant ainsi l'équilibre thermodynamique qui s'établit à cette température entre les phases γ_{Mn} et γ_{Fe} de structures différentes. Cette observation confirme cette fois les prévisions du diagramme proposé par GAYLER (18). Sur la figure 32, cette zone apparaît sensiblement densifiée de façon analogue à la zone III précédente.

Par ailleurs, on observe, au sein de la zone IV, deux morphologies différentes ; en effet, au cours du refroidissement depuis 1200°C, les diverses solutions solides formées à haute température subissent des transformations structurales qui dépendent de la composition : ceci se traduit à l'ambiante par un aspect micrographique différent.

L'ensemble des zones ainsi observées à 1200°C permet de proposer un tracé du diagramme d'équilibre Fe - Mn entre 1070°C et 1220°C qui est une synthèse des travaux de HANSEN (17) et de GAYLER (18) : ceci est reporté sur la figure 34.

En conclusion, l'existence de pores KIRKENDALL, uniquement au sein de la zone la plus riche en manganèse prouve donc que cet élément a une mobilité plus grande dans le fer γ qu'inversement.

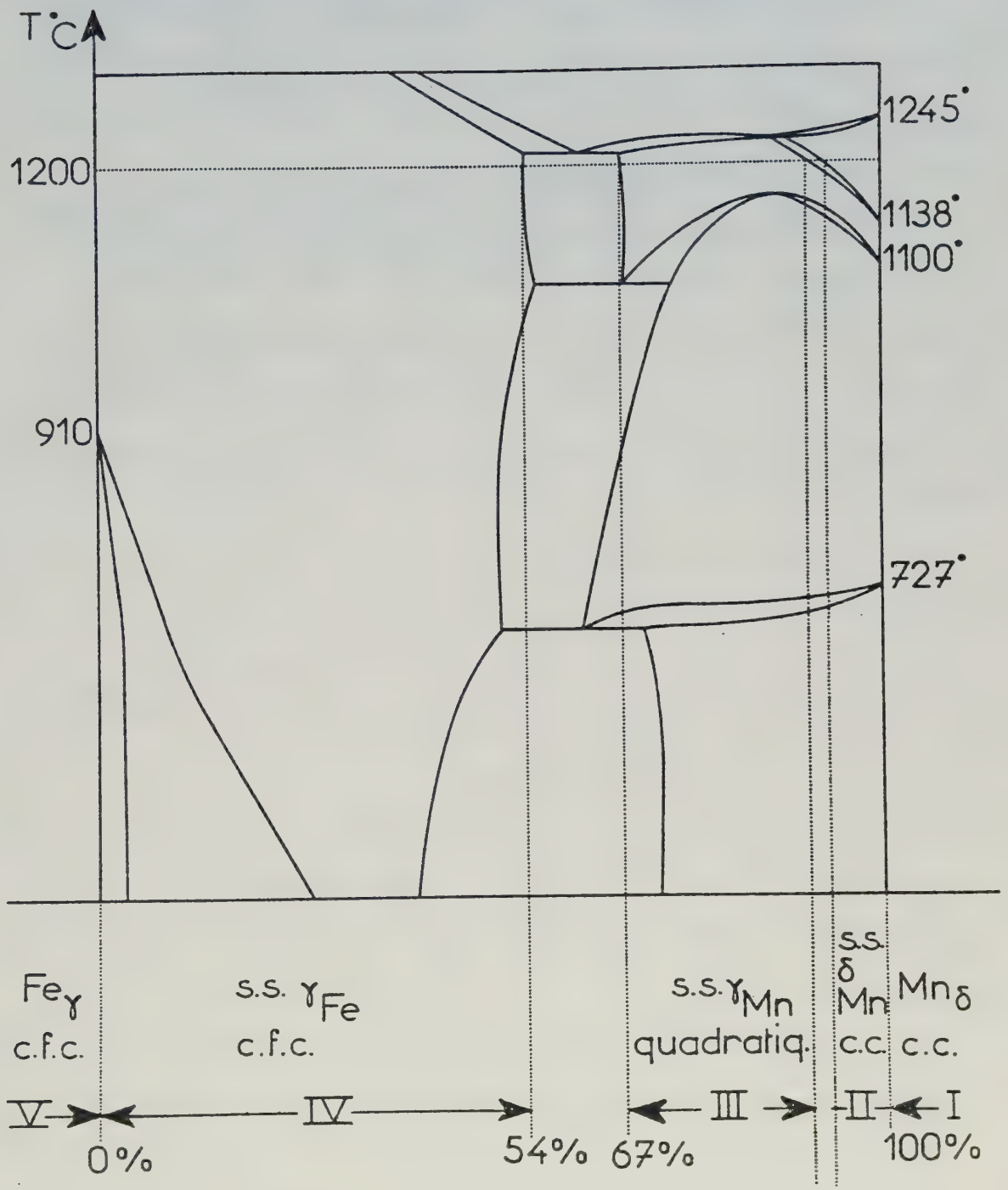


Fig. 34 : Schématisation des solutions solides formées dans le couple traité à 1200°C

b) Couple traité à 1000°C

La figure 35 représente la structure micrographique d'un couple Fe / Mn obtenue au terme d'un traitement thermique de 72 h à 1000°C. Quatre zones caractéristiques peuvent alors être distinguées.

A l'issue du maintien isotherme, la porosité de première espèce au sein du manganèse est très importante (zone I). A cette température, le manganèse possède une structure cubique complexe (20 atomes par maille) ; le fer γ de structure C.F.C., apparaît au contraire beaucoup mieux densifié (zone IV).

Le profil de concentration dans la zone de diffusion séparant ces deux éléments, déterminé par analyse à la microsonde électronique, est reporté sur la figure 36.
On met ainsi en évidence l'existence de deux domaines distincts :

- du côté du manganèse, la teneur en cet élément varie de façon continue entre 100 % et 71 % pds (zone II). Ce domaine correspond donc à des solutions solides β_{Mn} de fer dans le manganèse.
  Sur la micrographie (fig. 35), cette zone II apparaît très nettement densifiée par rapport au manganèse pur. Par ailleurs, l'interface entre les zones I et II est mise en évidence sur la même figure par une ligne de pores qui se distinguent des pores de première espèce du manganèse par une zone plus ou moins densifiée.

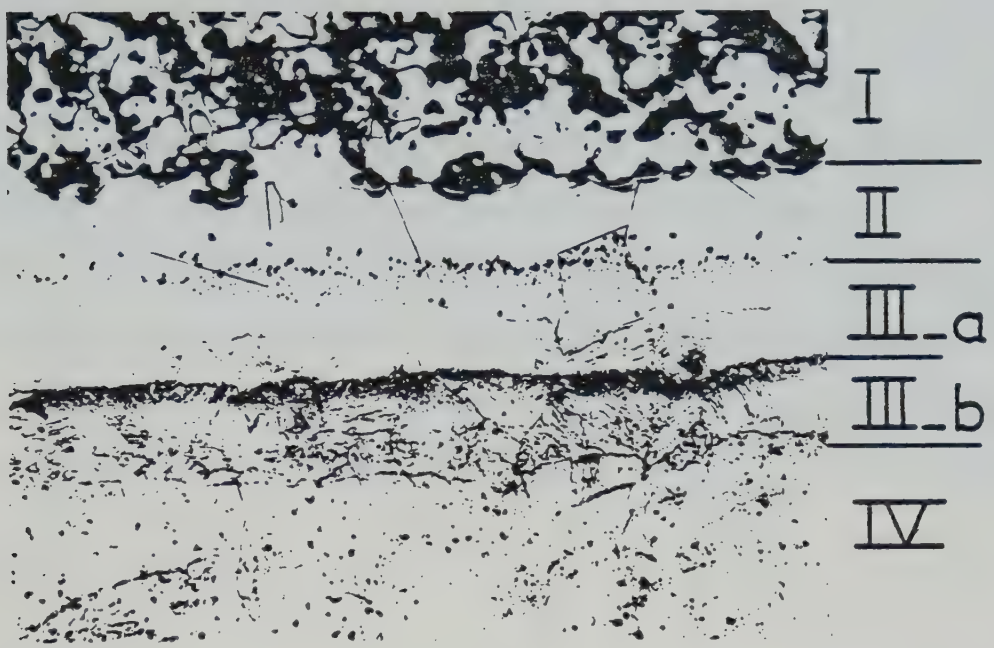


Fig. 35 : Couple de diffusion Fe / Mn traité 72 h à 1000°C (x 200).

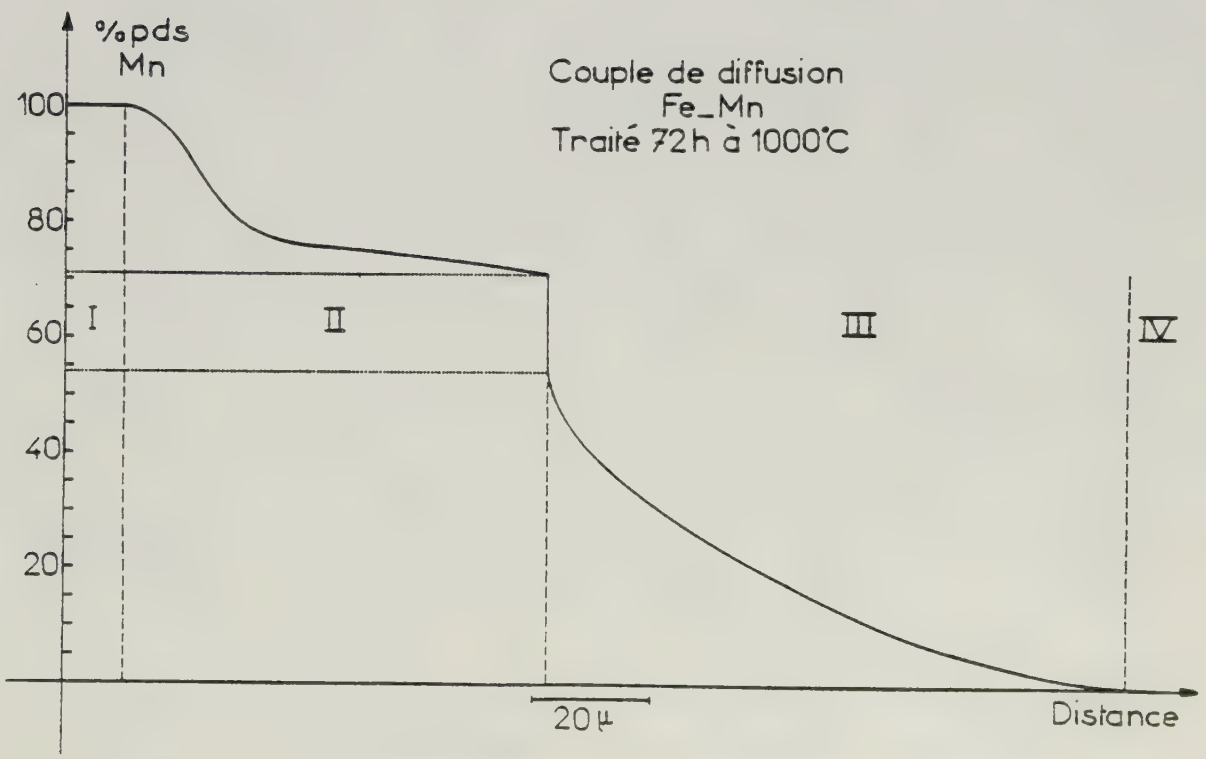


Fig. 36 : Courbe de variation de la concentration en manganèse pour le couple Fe / Mn traité à 1000°C.

- une zone III, au sein de laquelle la teneur en manganèse diminue de façon régulière entre 54 % et 0 % Mn. Cette région correspond à des solutions solides C.F.C. : γ_{Fe} de manganèse dans le fer. Sur la figure 35, cette zone III apparaît également densifiée mais présente deux morphologies distinctes : en effet, pendant le refroidissement de l'échantillon, la zone III - a ne subit pas d'évolution structurale, tandis que la zone III - b, pour laquelle la teneur en manganèse est moindre, se trouve être le siège de transformations structurales, comme d'ailleurs prévu par le diagramme d'équilibre.

  L'interface entre les zones II et III, correspond sur la courbe de la figure 36, à une chute brutale de la concentration en manganèse de 71 à 54 % ; ceci traduit l'équilibre thermodynamique qui s'établit entre les phases γ_{Fe} et β_{Mn} à la température du recuit de diffusion (1000°C).
  Cette interface est également soulignée, sur la micrographie, par la présence d'une nouvelle ligne de pores. On remarque également la présence de joints de grains qui traversent l'ancienne frontière entre les zones II et III - a ; ceux-ci apparaissent par suite du refroidissement de l'échantillon depuis la température de traitement et ne correspondent donc pas à la structure existant à cette température. Les diverses zones apparaissant au sein du couple de diffusion Fe / Mn traité à 1000°C confirment l'allure générale, dans cette zone de températures des diagrammes

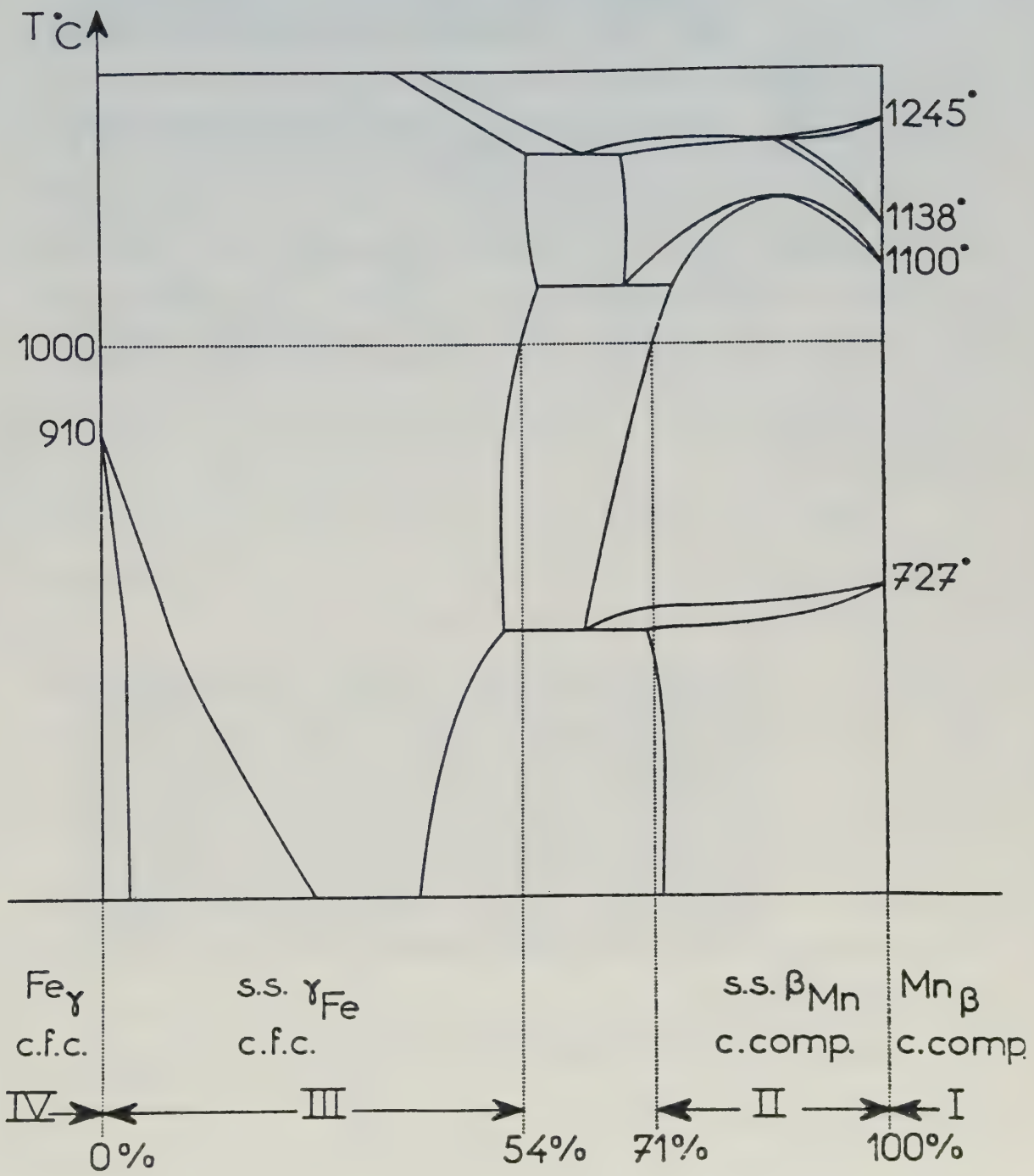


Fig. 37 : Schématisation des solutions solides formées dans le couple Fe / Mn traité à 1000°C.

d'équilibre respectivement proposés par HANSEN (17) et GAYLER (18) : voir figure 37.

Afin d'interpréter l'origine des deux alignements de porosité, apparaissant au sein du couple Fe / Mn traité à 1000°C, nous avons été conduit à préparer deux autres types de couples de diffusion mettant toujours en jeu, d'un côté du fer et de l'autre un mélange de poudres de fer et de manganèse de teneur nominale égale soit à Fe - 75 Mn, soit à Fe - 50 Mn. Les structures micrographiques de ces deux couples, recuits 72 h à 1000°C, sont mises en évidence par la figure 38.

Dans le couple Fe / Fe - 75 Mn (fig. 38-a), on distingue trois zones, notées II, III a et b et IV, analogues à celles définies précédemment pour le couple Fe / Mn ; la zone II' correspond, elle, au frittage du mélange initial des poudres et la porosité y est donc très notable. De plus, on constate l'existence d'une rangée de pores, au voisinage de l'interface des zones II' et II, contigue d'une zone plus ou moins densifiée à l'intérieur de la zone II'. Par ailleurs, on note également la présence d'une ligne de porosité entre les zones II et III-a, nettement moins importante toutefois que celle observée pour ce même type d'interface au sein du couple Fe / Mn.

La micrographie du couple Fe / Fe - 50 Mn, représentée sur la figure 38-b, montre deux zones, notées III a et b et IV, d'origine identique à celles mises en évidence au sein du couple Fe / Mn décrit ci-dessus, à savoir : solution

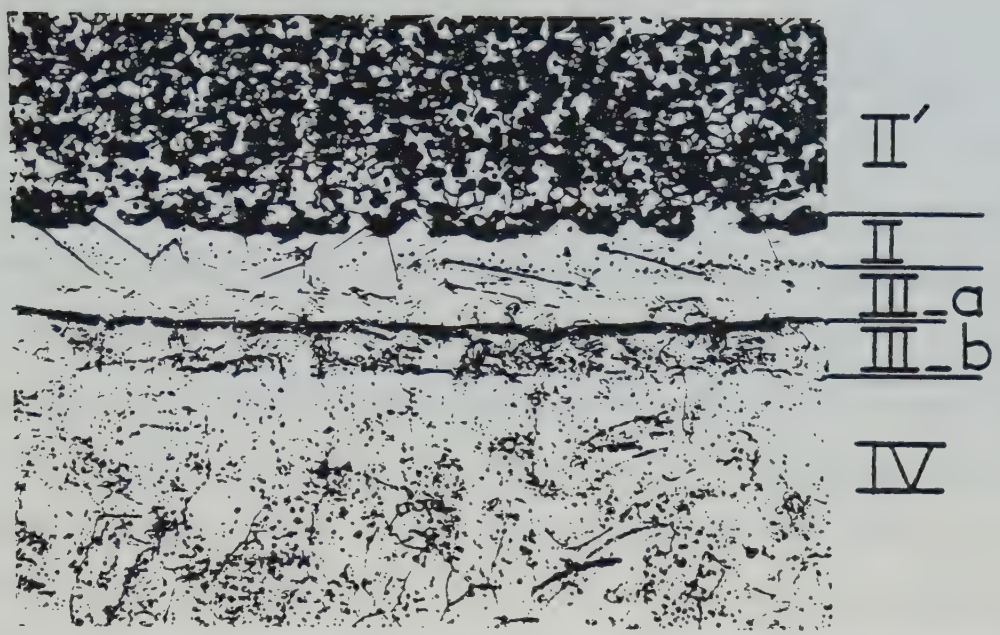


Fig. 38-a : Couple de diffusion Fe / Fe 75 Mn traité 72 h à 1000°C (x 200).

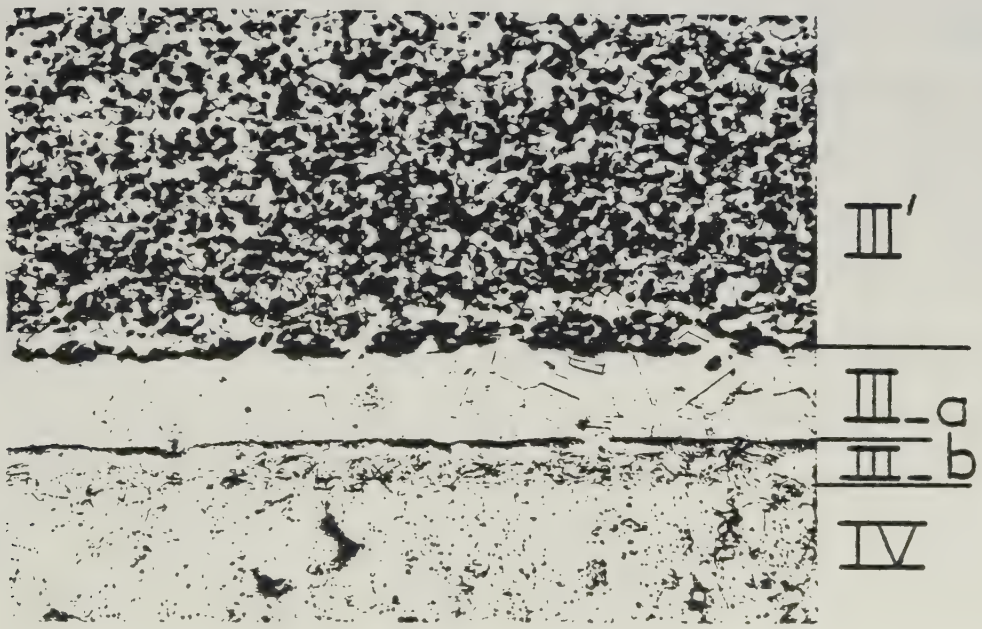


Fig. 38-b : Couple de diffusion Fe / Fe 50 Mn traité 72 h à 1000°C (x 200).

solide γ_{Fe} (zone III a et b) et fer pur γ (zone IV). Une troisième région, notée III' correspond à la structure résultant du frittage du mélange initial des poudres de fer et de manganèse, qui présente donc une forte porosité comme nous l'avons déjà observé lors de l'étude du frittage du mélange Fe - 50 Mn. Par ailleurs, au voisinage de l'interface entre les zones III' et III-a, on note la présence d'une ligne de porosité assez prononcée, qui se distingue des pores précédents du domaine III' par une région où la densification est plus marquée. Par contre, dans ce couple Fe / Fe - 50 Mn , il n'apparaît pas de seconde ligne de porosité comme c'était le cas au sein des deux couples précédemment décrits.

On peut donc relier la formation d'un tel alignement de porosités à l'existence d'une interface de type II / III et donc, à la présence d'une solution solide β_{Mn} adjacente à une solution solide γ_{Fe}. En effet, la différence importante de structure entre les deux solutions solides γ_{Fe} (C.F.C.) et β_{Mn} (cubique complexe) doit entraîner des mobilités très différentes des atomes ; en particulier, le manganèse doit avoir une mobilité supérieure dans la phase γ_{Fe} à celle du fer dans β_{Mn} ; de plus, les atomes de manganèse doivent migrer plus vite dans la solution solide γ_{Fe} que dans la solution solide β_{Mn}. Cependant il n'existe pas, dans la littérature, de mesures des coefficients de diffusion au sein de ces deux types de solutions solides permettant de vérifier ces hypothèses ; toutefois, les résultats de GRUZIN (21) et NOHARA (26) montrent, qu'au sein des solutions solides γ_{Fe}

le manganèse β présente des coefficients de diffusion très nettement supérieurs à ceux du fer (tableaux III et IV). Ces hypothèses justifient donc l'apparition d'une porosité de seconde espèce à l'interface entre les deux types de solutions solides.

Par ailleurs, la première ligne de pores apparaissant à la limite de la zone de diffusion du côté le plus riche en manganèse, à savoir : interface I / II dans Fe / Mn (fig. 35), interface II' / II dans Fe / Fe - 75 Mn (fig. 38-a) et interface III' / III dans Fe / Fe - 50 Mn (fig. 38-b) a une morphologie semblable à celle des pores d'origine KIRKENDALL ; elle est liée à la présence du manganèse, quelle que soit la composition du couple de diffusion envisagée.

Ceci confirme l'existence d'une différence notable de mobilité entre d'une part, le manganèse au sein de γ_{Fe} et d'autre part, le fer au sein de β_{Mn} et donc, la possibilité d'un important effet KIRKENDALL entre le fer γ et le manganèse β (79).

c) Couple traité à 650°C

La structure micrographique du couple Fe / Mn traité pendant 2200 h à 650°C est illustrée par la figure 39. Sur celle-ci, on peut distinguer au total cinq zones différentes.

Au terme du recuit de diffusion, le manganèse présente une porosité résiduelle de première espèce relativement importante ce qui se justifie du fait de la température assez basse du traitement ; la structure cristallographique de cet

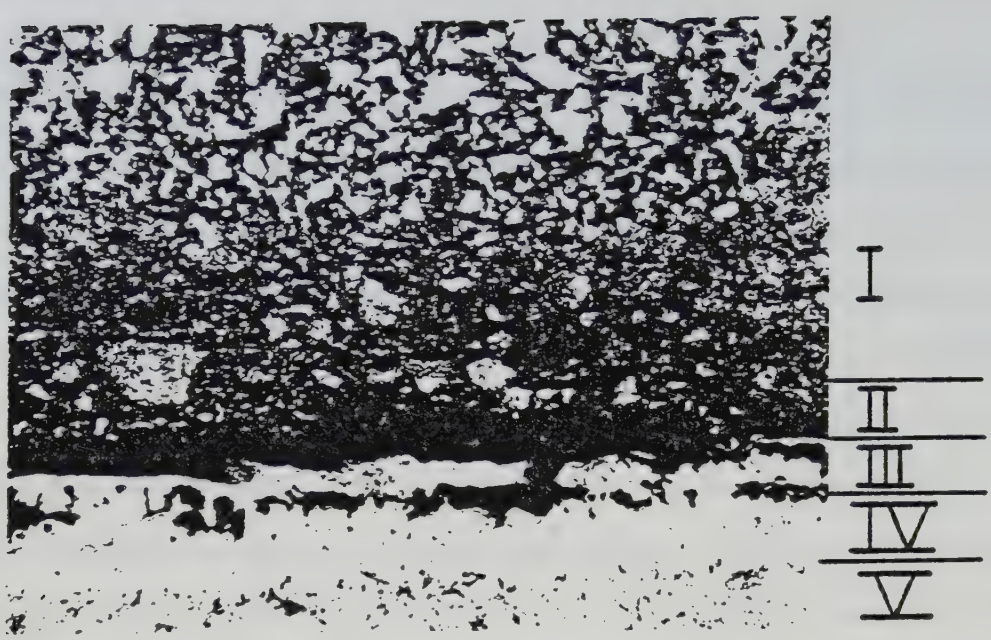


Fig. 39 : Couple de diffusion Fe / Mn traité 2200 h à 650°C (x 200).

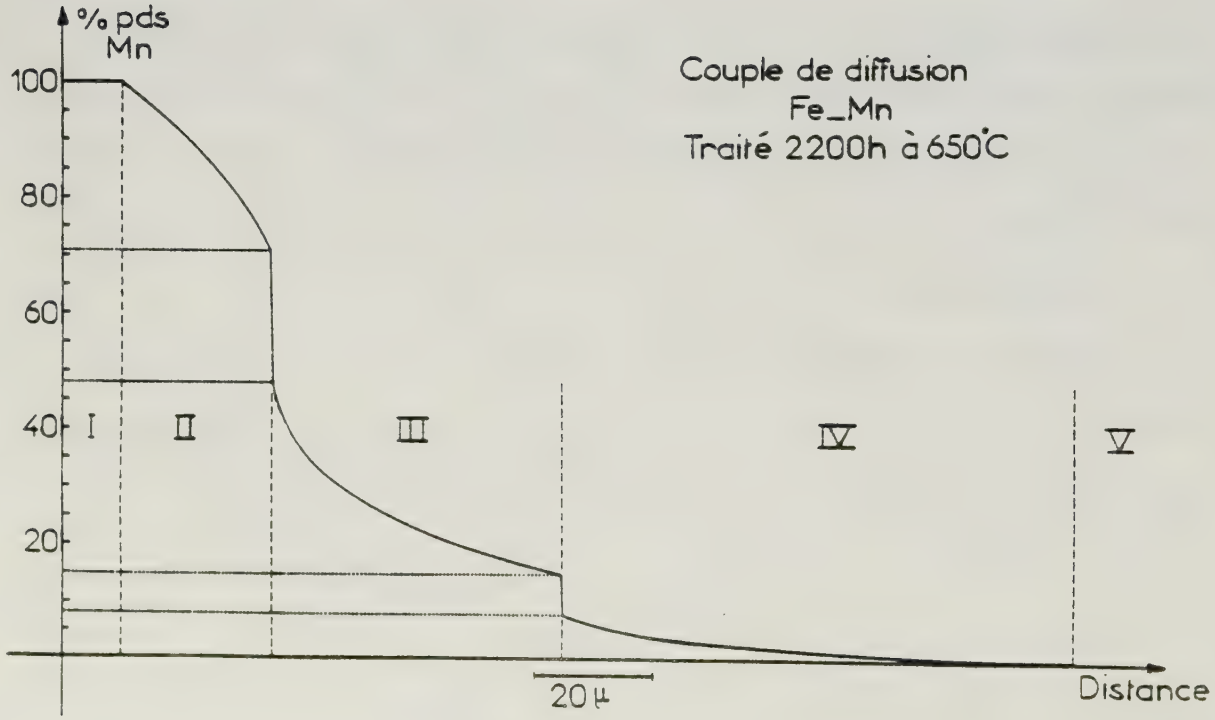


Fig. 40 : Courbe de variation de la concentration en manganèse pour le couple traité à 650°C.

élément est alors cubique complexe (58 atomes par maille) : Mn_α (zone I). Le fer, de structure cubique centrée α à cette température est, au contraire, relativement mieux densifié (zone V).

Entre ces deux domaines extrêmes, la composition de la zone de diffusion a été analysée par microsonde électronique ; le profil obtenu est reporté sur la figure 40. On met ainsi en évidence seulement trois régions intermédiaires :

- du côté du manganèse, une zone II à l'intérieur de laquelle la teneur en cet élément décroît continuement de 100 à 71 % pds : ce domaine correspond à des solutions solides α_{Mn} de fer dans le manganèse,
- puis, une zone III au sein de laquelle la concentration en manganèse diminue de 48 à 15 % pds. Cette région correspond à des solutions solides γ_{Fe} (C.F.C.) de manganèse dans le fer.

  A l'interface des zones II et III, on observe une chute brutale de la composition ; ceci correspond à l'équilibre thermodynamique, à cette température, entre les phases α_{Mn} et γ_{Fe}.
- enfin, une zone IV, plus étendue, où la teneur en manganèse diminue très lentement de 8 à 0 % pds. Ce domaine correspond à des solutions solides cubiques centrées α_{Fe} de manganèse dans le Fe_α.

  L'interface séparant les zones III et IV correspond à une chute sensible de la concentration en manganèse (de 15 à 8 % pds Mn).

La micrographie de la figure 39 montre que, à l'interface α_{Mn} / γ_{Fe}, il existe une très forte porosité ; on doit cependant remarquer que celle-ci a été sensiblement exagérée, du côté α_{Mn}, par la très légère attaque chimique nécessaire pour révéler correctement la structure très poreuse du manganèse ; en effet, le manganèse et les solutions solides chargées en cet élément sont rendus très sensibles à l'attaque chimique à cause de leur mauvaise densification à cette température. Les zones III et IV, correspondant respectivement à γ_{Fe} et α_{Fe}, apparaissent au contraire mieux densifiées ; cependant, à l'interface entre ces deux zones, on remarque une densité importante de pores.

Les différentes zones ainsi définies à 650°C ont été reportées sur la figure 41 et situées par rapport à ce que prévoient les intersections des courbes délimitant les différents domaines monophasés du diagramme d'équilibre Fe - Mn.

La porosité secondaire apparaissant à l'interface α_{Mn} / γ_{Fe} peut être attribuée d'une part, à la très importante différence de mobilité entre les atomes de manganèse dans le Fe_α et les atomes de fer dans le Mn_α (effet KIRKENDALL classique) et, d'autre part, à la mobilité des atomes notablement accélérée au sein de la structure C.F.C. par rapport à la structure cubique complexe.

De plus, la porosité qui est localisée à l'interface γ_{Fe} / α_{Fe} résulte, elle aussi, de la mobilité plus grande des atomes au sein des solutions solides α_{Fe} que dans les solutions solides γ_{Fe} ; en effet :

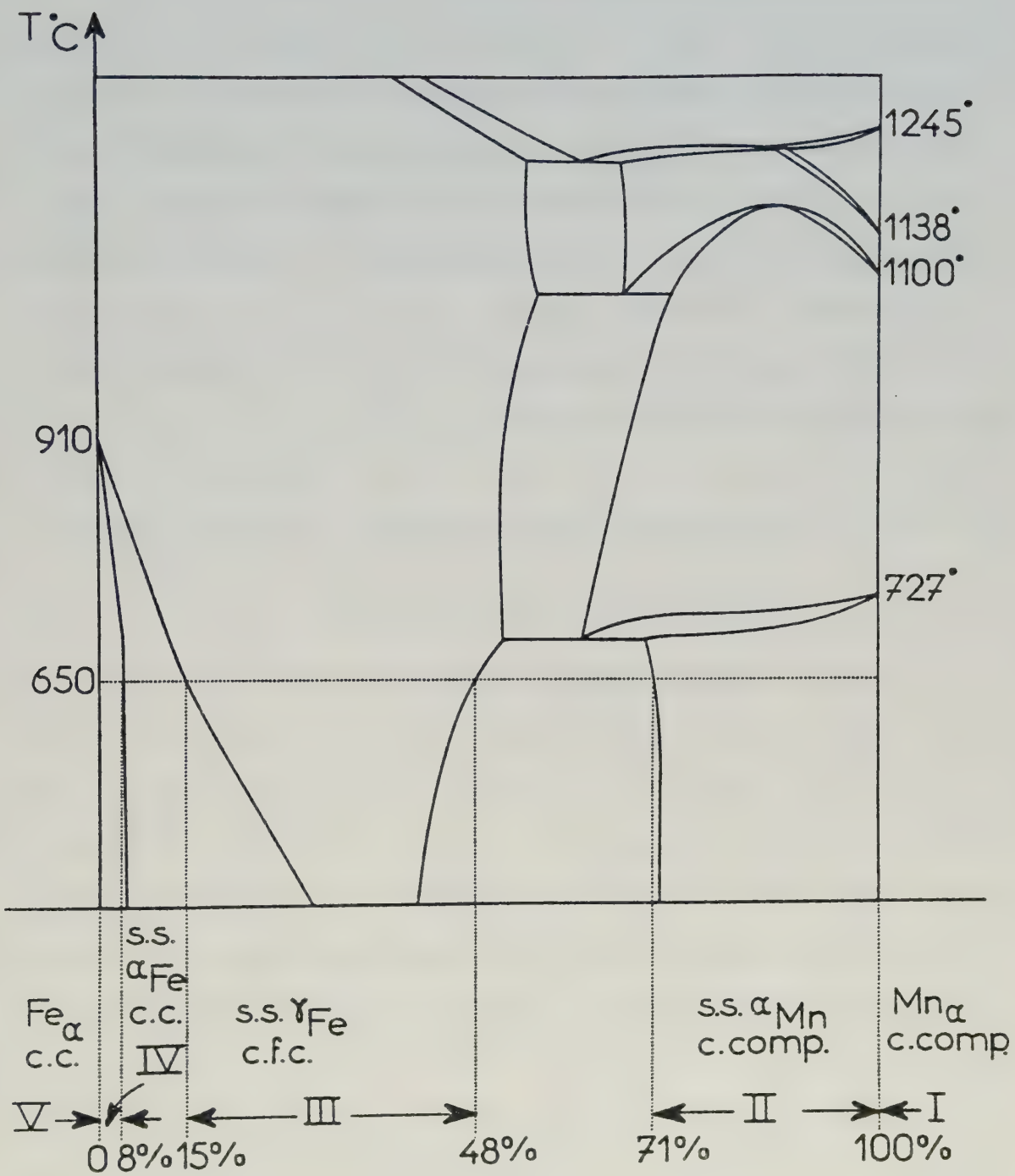


Fig. 41 : Schématisation des solutions solides formées dans le couple traité à 650°C.

- d'une part, la compacité est plus faible dans le système C.C. que dans le système C.F.C.,
- d'autre part, d'après la figure 24, montrant qu'au voisinage du point de transformation allotropique du fer $\alpha \underset{\leftarrow}{\overset{\rightarrow}{}} \gamma$ le coefficient de diffusion du manganèse est nettement supérieur en phase α qu'en phase γ, nous sommes conduit à supposer que ceci est également vrai dans le cas des solutions solides Fe - Mn riches en fer.

Des phénomènes similaires ont déjà été observés dans le cas des mélanges Fe - Co (29).

II - 5 - 2 - Détermination de la teneur à laquelle l'effet KIRKENDALL doit être maximum

Lors de l'interprétation des phénomènes dilatométriques intervenant au cours du frittage, nous avons déjà pu constater qu'un gonflement d'origine KIRKENDALL se développait lorsque le nombre de contacts entre granules d'espèce différente était suffisamment important, du fait de la différence notable de mobilité entre les atomes des deux éléments en présence ; il est certain d'autre part, que l'ampleur maximum de ce gonflement devrait correspondre à un nombre optimal de contacts entre granules de fer et de manganèse. C'est ainsi qu'expérimentalement, l'effet KIRKENDALL a son gonflement le plus important pour un mélange contenant 35 % de Mn. Nous allons maintenant confronter ce résultat à celui que l'on peut obtenir par le calcul en se basant sur un modèle théorique (30), où les granules sont assimilés à des sphères.

Connaissant la taille moyenne des particules de chaque espèce en présence, il nous est possible de trouver un assemblage compact permettant à un granule de l'élément diffusant le plus vite (Mn) d'être entouré du plus grand nombre de particules de la poudre du second élément (Fe).

Les deux poudres ayant sensiblement la même granulométrie moyenne, l'empilement le plus compact - tel qu'un granule de Mn soit entouré du nombre maximum de granules de fer - sera du type A_3 (hexagonal compact), dont la coordinence est égale à 12. Ce cas a déjà été étudié (27) et a conduit à la relation suivante donnant le nombre N des particules de la première espèce qui entourent alors une particule de la seconde espèce :

$$N = \frac{2}{1 - \sqrt{1 - \frac{R_2^2}{(R_1 + R_2)^2}}} \times 0{,}804$$

avec ici : R_1 = rayon moyen des granules de Mn = 2,5 µm

R_2 = rayon moyen des granules de Fe = 2 µm

Compte tenu des valeurs numériques précédentes, on trouve : N = 15,432.

Dans l'empilement que nous avons envisagé, la distribution théorique sera réalisée lorsqu'un granule de manganèse se situera au centre d'une base hexagonale, les granules de fer occupant les autres sites. Un prisme droit à base hexagonale contient donc :

- 2 granules de manganèse communs à deux éléments de volume, et comptant donc chacun pour 1/2,
- 12 granules de fer, chacun étant commun à 6 éléments de volume, donc comptant chacun pour 1/6,
- 3 granules de fer appartenant en propre à la maille.

On en déduit le pourcentage de granules de manganèse appartenant en propre à un prisme droit à base hexagonale :

$$\frac{2 \times 1/2}{(2 \times 1/2) + (12 \times 1/6) + 3} = \frac{1}{6} = 16,66\ \%$$

Dans le cas présent, le nombre maximum de particules de fer entourant une particule de manganèse est égal à 15,432 ; donc, l'effet KIRKENDALL sera le plus important pour une proportion relative des granules de manganèse égale à :

$$\frac{16,66 \times 12}{15,432} = 12,95\ \%$$

Afin de déterminer la composition atomique du mélange considéré, il nous faut connaître le nombre d'atomes contenus dans chaque granule des deux espèces (on évalue les rayons atomiques dans l'approximation des sphères dures).

Cas du manganèse
==========

Volume d'un granule de Mn = $\frac{4}{3} \Pi (2,5)^3 = 65,45\ \mu m^3$

Volume atomique du Mn = $\frac{4}{3} \Pi (1,12)^3 = 5,88\ \mathring{A}^3$ $r_{at_{Mn}} = 1.12\ \mathring{A}$ (31)

il y aura donc : $\frac{65,45 \times 10^{12}}{5,88} = 11,131 \times 10^{12}$ atomes par granule de manganèse.

Cas du fer

Volume d'un granule de Fe = $\frac{4}{3} \Pi (2)^3 = 33,51\ \mu m^3$

Volume atomique du Fe = $\frac{4}{3} \Pi (1,241)^3 = 8,006\ \mathring{A}^3$ $r_{at_{Fe}} = 1,241\ \mathring{A}$ (31)

il y aura donc : $\frac{33,51 \times 10^{12}}{8,006} = 4,185 \times 10^{12}$ atomes par granule de fer.

Le pourcentage atomique de manganèse du mélange considéré sera :

$$\frac{12,95 \times 11,131}{12,95 \times 11,131 + 87,05 \times 4,185} = 28,36\ \%\ \text{at de Mn}$$

Cette valeur est donc assez proche de celle déterminée expérimentalement. L'écart entre ces deux résultats doit être dû au fait que les granules ne sont pas parfaitement sphériques, en particulier ceux de manganèse dont la morphologie est irrégulière et dont la surface est assez tourmentée (fig. 2-b). Bien que le modèle théorique suppose que les granules sont assimilés à des sphères parfaites (ce qui est loin d'être réalisé pour la poudre de manganèse), son application nous a permis d'obtenir avec une bonne approximation la teneur pour laquelle l'effet KIRKENDALL maximum doit se développer.

II - 5 - 3 - Variations du retrait en fonction de la teneur en manganèse et de la température

Il nous a paru intéressant d'étudier, à différentes températures choisies, l'évolution du retrait et de certains phénomènes intervenant au cours du frittage - en fonction de la teneur en manganèse des mélanges.

Nous avons donc mesuré le retrait après chauffage des agglomérés à ces différentes températures, pour chaque mélange étudié. Il faut préciser que les retraits reportés correspondent à des contractions réelles, c'est à dire qu'ils ont été corrigés de la dilatation thermique qu'auraient acquis, à ces températures, les comprimés s'ils n'avaient pas fritté, ainsi que le montre le schéma de la figure 42 ; en effet, si la densification n'intervenait pas, l'évolution dimensionnelle des échantillons suivrait la droite X (en supposant que le coefficient moyen de la dilatation reste sensiblement constant et qu'aucune transformation de phase n'ait lieu). Or, à partir de la température T_s, température seuil de frittage, l'expansion thermique est compensée par une contraction provoquée par le frittage. Par conséquent, le retrait acquis à une température donnée est la différence entre la dilatation théorique de l'échantillon (telle que OA) à cette température et la diminution de longueur due à la densification : la valeur du retrait apparent cherchée correspond donc à la longueur du segment AB ; de même, un gonflement du comprimé à une température donnée serait représenté, une fois corrigé de la dilatation théorique de l'échantillon, par le segment A'B'.

Ces valeurs du retrait ont également été corrigées de la dilatation thermique de l'alumine, ce qui nous a permis d'obtenir finalement le retrait effectif du comprimé.

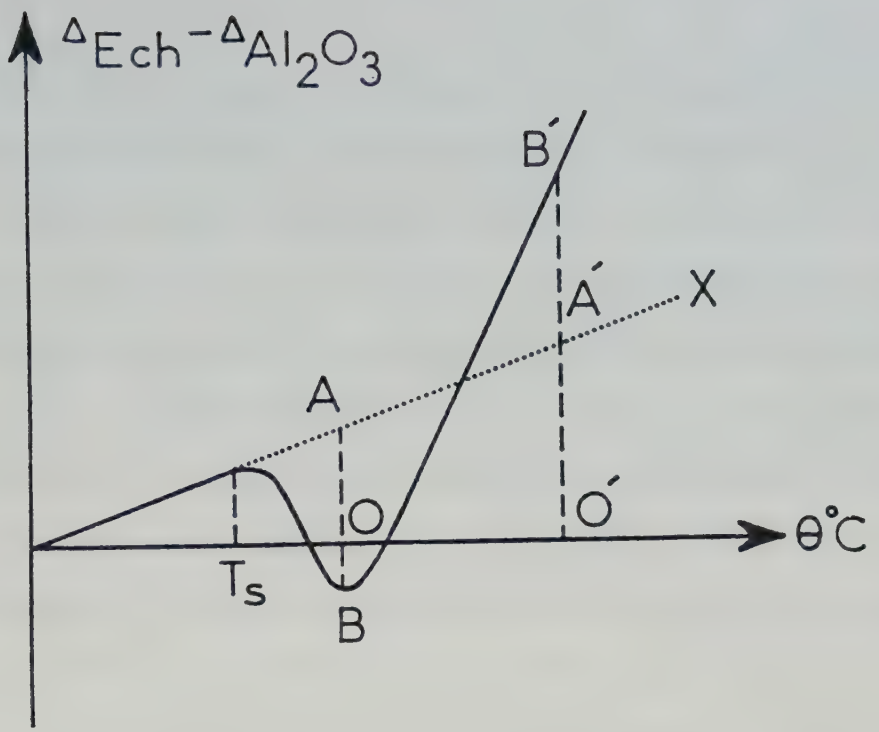


Fig. 42 : Méthode de détermination du retrait acquis à une température donnée.

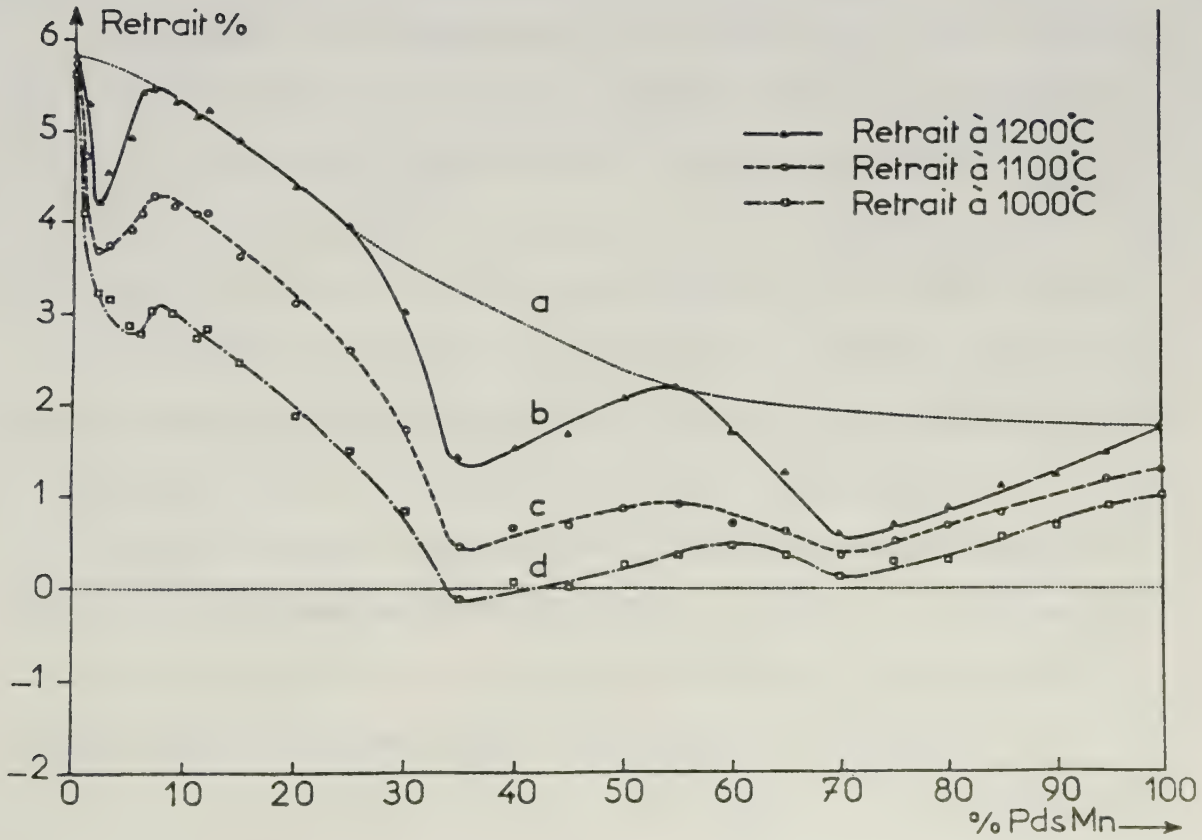


Fig. 43 : Variation du retrait acquis par les agglomérés à 1000, 1100 et 1200°C en fonction de la teneur en Mn.

La figure 43 représente le retrait acquis par les comprimés aux températures suivantes : 1200°C, 1100°C et 1000°C (courbes a, b et c respectivement). L'aspect général de ces trois courbes est assez similaire et l'on peut noter les principales évolutions suivantes, en fonction de l'accroissement du pourcentage pondéral de manganèse :

- tout d'abord, une chute très rapide du retrait se produit pour les basses teneurs (1 à 3 % Mn) que l'on peut relier, d'une part à l'oxydation du manganèse, et d'autre part à la diffusion de cet élément à la surface des granules de fer,
- puis, une augmentation du retrait (sensiblement entre 5 et 10 % Mn) : en effet, le manganèse active la cinétique de frittage, particulièrement en phase austénitique,
- ensuite, une décroissance progressive du retrait, entre 10 et 35 % Mn, provoquée par le développement d'un effet KIRKENDALL qui contrebalance le retrait résultant parallèlement du frittage ; lorsque cet effet s'atténue (35 - 55 % Mn) le retrait croît à nouveau,
- enfin, le retrait diminue de nouveau à partir d'environ 55 % Mn, passe par un minimum vers 70 %, et réaugmente une dernière fois jusqu'à atteindre la valeur observée dans le cas du manganèse pur. Ce nouveau minimum correspond à un effet KIRKENDALL dans les alliages fortement chargés en manganèse : en effet, l'ajout de fer au manganèse provoque un gonflement d'origine KIRKENDALL qui diminue le retrait de tels mélanges par rapport à celui observé pour le manganèse pur.

On notera que la valeur du retrait acquis à 1200°C par les comprimés contenant 70 % Mn est plus faible que celle mesurée pour ceux comportant 35 % de cet élément : ceci ne signifie pas, pour autant, que l'effet KIRKENDALL soit maximum pour le mélange contenant 70 % Mn. Il est nécessaire, pour conclure quant au gonflement maximum qui peut affecter un comprimé, de comparer les courbes (b) et (a), cette dernière étant une représentation schématique de l'évolution du retrait simplement lié à la compressibilité des mélanges, compte tenu des valeurs extrêmes du retrait des éléments purs, et ignorant les phénomènes provoquant un gonflement des compacts. Par différence des ordonnées de ces courbes, on peut relever un écart maximum pour le mélange contenant 35 % Mn, ce qui lève l'ambiguïté précédemment évoquée.

Si l'on considère maintenant l'évolution du retrait en fonction de la température, on constate aisément que celui-ci évolue régulièrement quelles que soient les teneurs. Ce fait démontre pleinement que, dans l'intervalle des températures comprises entre 1000 et 1200°C, il n'intervient aucun phénomène dilatométrique notoire qui vienne modifier la continuité de l'évolution du retrait en fonction de la température.

Pour les courbes de retrait correspondant respectivement aux températures de 900, 800 et 700°C (fig. 44, courbes e, f et g) on ne note pas de profondes modifications comparativement aux courbes de la figure précédente ; on remarquera toutefois, qu'au voisinage de la composition corres-

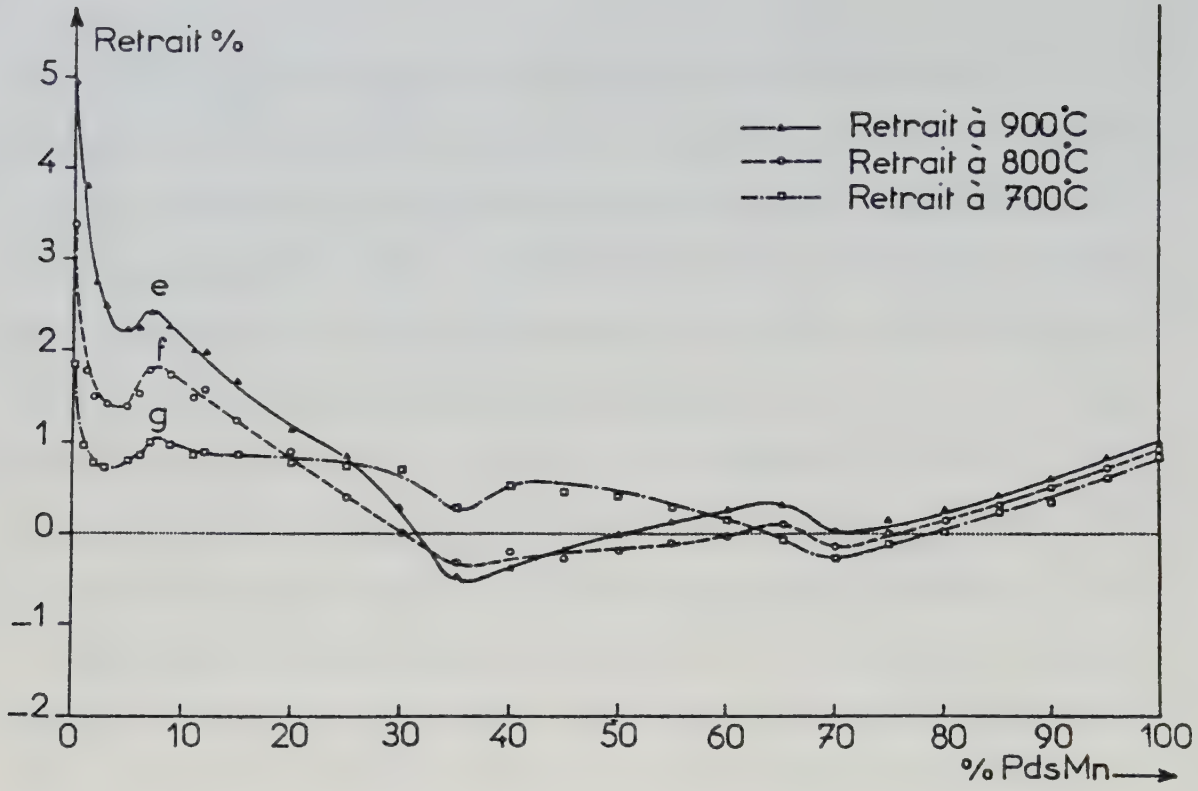


Fig. 44 : Variation du retrait acquis par les agglomérés à 700, 800 et 900°C en fonction de la teneur en Mn.

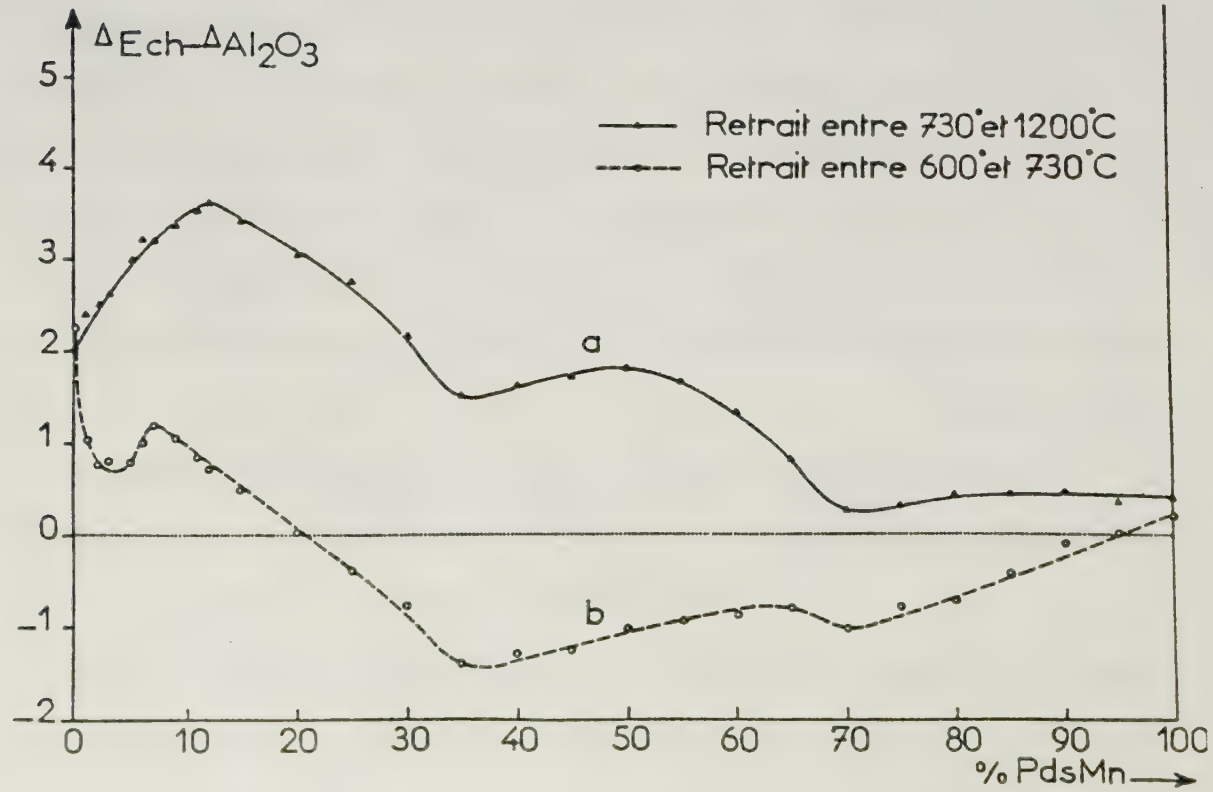


Fig. 45 : Variation du retrait acquis par les agglomérés entre 600 et 730°C et entre 730 et 1200°C.

pondant à l'effet KIRKENDALL maximum, le gonflement observé à 900°C et 800°C est supérieur à celui mesuré à 700°C : ce fait est lié à la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ du manganèse qui intervient à 730°C ; en effet, à 700°C, on n'observe que l'effet du gonflement KIRKENDALL intervenant entre le Fe_α et le Mn_α, alors qu'à 800 et 900°C est pris en compte - en plus - le gonflement KIRKENDALL intervenant cette fois entre le Fe_α et le Mn_β.

Afin de connaître la façon dont s'opère le retrait dans différents intervalles de températures, nous avons tracé les variations du retrait entre respectivement, 600 et 730°C, puis 730 et 1200°C. Pour la zone de température se situant en deçà de la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ du Mn (fig. 45 : courbe b), on note essentiellement un gonflement dès que la composition des mélanges dépasse 20 % Mn, et l'allure générale de cette courbe est similaire à celles tracées pour une température donnée.

Pour ce qui est de la courbe a figure 45, on peut noter que, pour des teneurs inférieures à 12 % Mn, on n'observe plus la chute du retrait, attribuable aux effets cumulés de l'oxydation du manganèse et de sa diffusion à la surface des granules de fer ; au contraire, on note une augmentation du retrait (qui est activé par le manganèse, particulièrement en phase austénitique) ce qui masque le gonflement provoqué par l'oxydation de cet élément. Pour des pourcentages pondéraux plus élevés, l'aspect de la courbe (a) est identique à celui de la courbe (b) ; on remarquera toutefois, que cette

courbe (a) ne traduit qu'une contraction, indiquant ainsi que le retrait acquis par un comprimé à la température maximale du traitement intervient, pour l'essentiel, au-delà du point de transformation $\alpha \rightarrow \beta$ du manganèse.

II - 6 - Conclusions partielles

L'étude du frittage sous hydrogène, d'une part du fer pur et du manganèse pur, d'autre part de mélanges pulvérulents de ces deux matériaux, a permis de mettre en évidence le fait que la densification des agglomérés était principalement contrôlée à la fois par des phénomènes d'oxydation et de réduction ainsi que par des processus de diffusion chimique :

- dans le cas du fer pur, le début du frittage est directement lié à la réduction de l'oxyde Fe_3O_4 par l'hydrogène ; la transformation allotropique $Fe_\alpha \rightarrow Fe_\gamma$ provoque un brutal grossissement de grain ce qui entraîne l'arrêt temporaire du frittage dans le bas du domaine γ,
- dans le cas du manganèse, il se produit une oxydation superficielle des granules à partir de 250°C ; cependant, l'oxyde MnO formé ne constitue pas une barrière pour la diffusion "intergranules" du manganèse. La mauvaise compressibilité du manganèse et sa faible aptitude au retrait expliquent la forte porosité résiduelle, observée dans les frittés de ce matériau ; en particulier, cette porosité masque l'expansion que l'on observe normalement lors de la transformation : $Mn_\alpha \rightarrow Mn_\beta$. Par ailleurs, on ne constate pas de grossissement de grain lors des transformations : $Mn_\alpha \rightarrow Mn_\beta$ et $Mn_\beta \rightarrow Mn_\gamma$; l'arrêt du frittage qui se manifeste lors de ces transformations doit donc être attribué à un changement de la valeur du coefficient

d'autodiffusion du manganèse selon la structure des différentes variétés allotropiques de cet élément,

- pour des mélanges fer-manganèse, de teneur comprise entre 1 et 6 % pds Mn, on observe un ralentissement du frittage vers 550°C qui peut être attribué, d'une part à un gonflement dû à l'oxydation du manganèse, d'autre part à la formation de solutions solides $(Fe\text{-}Mn)_{\alpha}$ à la surface des granules de fer au travers desquelles la diffusion du fer dont les granules sont majoritaires est plus difficile. Le fait que la température, caractérisant la transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ devient progressivement inférieure à celle du fer pur, met en évidence l'influence de la diffusion du manganèse dans le fer à température relativement basse. Enfin, la reprise précoce du frittage en phase austénitique est liée essentiellement au rôle exercé par le manganèse sur la diminution de la taille moyenne des grains γ, ce qui accroît les possibilités d'élimination de la porosité,
- lorsque la teneur des mélanges Fe-Mn est comprise entre 7 et 11 % pds Mn, l'oxydation continue du manganèse se traduit (du fait des teneurs plus élevées en cet élément), par un gonflement assez marqué, observé vers 340°C ; par ailleurs, le ralentissement du frittage qui apparaît vers 640°C résulte d'un effet KIRKENDALL déjà sensible : en effet, la mobilité du manganèse au sein des solutions solides $(Fe\text{-}Mn)_{\alpha \text{ ou } \gamma}$ constituant la zone d'interdiffusion qui se forme dans les premiers stades de frittage - est nettement plus élevée que celle du fer dans ces mêmes solutions solides ; enfin, à la température de la transformation $Mn_{\alpha} \rightarrow Mn_{\beta}$, la totalité du manganèse a diffusé et se trouve alors sous forme de solutions solides $(Fe\text{-}Mn)_{\alpha \text{ ou } \gamma}$.

- pour des teneurs comprises entre 12 et 25 % pds Mn, l'effet KIRKENDALL résultant de la diffusion du Mn_α dans le Fe_α est encore plus notable et il augmente avec la teneur en manganèse : il se traduit par un simple ralentissement du retrait lorsque la teneur est de 12 % Mn, puis par un gonflement assez marqué pour 25 % Mn, après ce phénomène parasite, il y a toutefois reprise du frittage quelle que soit la teneur en manganèse. En outre, il existe un second gonflement vers 730°C attribuable à un autre effet KIRKENDALL se développant cette fois entre Mn_β et Fe_α ; ce fait prouve que des zones de manganèse pur subsistent à cette température, contrairement à ce qui est observé dans le cas des mélanges précédents. Enfin, à compter d'une teneur égale à 15 % Mn, on observe, au refroidissement, une transformation martensitique $\gamma \rightarrow \varepsilon$, laquelle se traduit par une contraction,
- dans le cas des mélanges de teneur comprise entre 30 et 45 % pds Mn, la quantité croissante de manganèse permet à l'effet KIRKENDALL se produisant entre Mn_α et Fe_α (qui se traduit par un gonflement) de se poursuivre dans un intervalle de températures plus étendu ; ce comportement masque une éventuelle reprise du frittage avant la transformation $Mn_\alpha \rightarrow Mn_\beta$. Le gonflement provoqué par l'effet KIRKENDALL (entre Fe_α et soit Mn_α et Mn_β) passe par un maximum dans le cas du mélange contenant 35 % de manganèse.
- lorsque la teneur en manganèse augmente entre 50 et 95 % pds Mn, le frittage, observé immédiatement après la transformation $Mn_\alpha \rightarrow Mn_\beta$, est le plus notable pour une teneur de 65 % Mn.

Il est dû à la contribution des contacts soit du type Fe/Fe soit du type $(Fe-Mn)_\alpha$ / $(Fe-Mn)_\alpha$ qui peuvent subsister à ces températures ; en effet, ce phénomène est masqué, à plus basse température, par le gonflement KIRKENDALL entre Mn_α et Fe_α ; cependant, il est mis en évidence à température supérieure du fait que le gonflement KIRKENDALL développé entre Mn_β et Fe_β est ici réduit,

- l'étude thermogravimétrique de mélanges riches en manganèse a montré que la réduction de l'oxyde de fer par l'hydrogène conduit à la formation de vapeur d'eau qui contribue à l'oxydation du manganèse et, ceci même pour de faibles teneurs en fer,
- l'étude de l'effet KIRKENDALL à l'aide de couples de diffusion Fe/Mn (réalisés à partir de poudres de ces deux éléments) met en évidence la formation d'une porosité de seconde espèce du côté du manganèse ; de plus, la formation d'un alignement de porosités à l'interface entre des solutions solides β_{Mn} et γ_{Fe} montre que le manganèse doit avoir une mobilité supérieure dans la phase γ_{Fe} par rapport à celle du fer au sein de la phase β_{Mn}. Enfin, la porosité apparaissant à l'interface entre les solutions solides γ_{Fe} et α_{Fe} résulte de la mobilité plus grande des atomes de manganèse au sein des solutions solides α_{Fe} que dans celles de γ_{Fe}.
- enfin, l'application d'un modèle théorique a permis de calculer la composition du mélange Fe-Mn pour laquelle l'effet KIRKENDALL doit être maximal, compte tenu des dimensions respectives des granules de poudres des métaux composants ; on trouve ainsi une teneur théorique égale à 28,4 % at. en manganèse, ce qui est en bon accord avec le résultat expérimental précédemment rappelé (35 % pds Mn).

CHAPITRE III

ETUDE DES TRANSFORMATIONS A L'ETAT SOLIDE AU SEIN DU SYSTEME FER-MANGANESE

III - 1 - Etude radiocristallographique préliminaire

Nous avons examiné par radiocristallographie l'évolution de la structure de deux types de mélanges pulvérulents fer-manganèse en fonction de la température de recuit :

- l'un, riche en fer (de teneur nominale 20 % Mn),
- l'autre, plus riche en manganèse (65 % Mn) se situant dans une région du diagramme d'équilibre où plusieurs phases cristallographiques sont susceptibles d'apparaître.

A cette fin, des agglomérés réalisés par pressage de mélanges de poudres ont été placés dans un tube laboratoire d'alumine sous hydrogène dynamique à l'intérieur d'un four ; ils ont alors été chauffés à la vitesse de 300°C/h jusqu'à la température de recuit, à laquelle ils ont été maintenus durant 15 minutes, notons que nous avons utilisé des échantillons différents pour chaque température de recuit, donc sans effectuer de cycles cumulatifs ; les échantillons ont ensuite été refroidis dans le four à la vitesse de 300°C/h. Après polissage de la surface utile des échantillons, leur structure a été analysée par diffraction des rayons X émis par une anticathode de fer (λ = 1.937 Å). Les différents pics de diffraction obtenus ont été identifiés à l'aide des fiches A.S.T.M. concernant les diverses formes allotropiques des métaux purs constituants.

Les caractéristiques des raies de diffraction susceptibles d'être observées sont indiquées dans les tableaux V-a,b,c et VI-a et b .

TABLEAU V - a

Manganèse α (cubique complexe à 58 atomes par maille) type A12, paramètre à 20°C, a = 8.912 Å .		
Plans (h k l)	d (Å)	2 θ°
321	2,36	48,46
400	2,22	51,74
330,411	2,09	55,22
332	1,89	61,66
422	1,81	64,70
431,510	1,74	67,64
622	1,34	92,56
444	1,28	98,34
543,550	1,26	100,46
552,633	1,21	106,34
642	1,19	108,96
651,732	1,13	117,98
660,822	1,05	134,56
910	0,98	162,42

TABLEAU V - b

Manganèse β (cubique complexe à 20 atomes par maille) type A13, paramètre extrapolé à 20°C, a = 6.313 Å		
Plans (h k l)	d (Å)	2 θ°
210	2,81	40,30
221	2,10	54,90
310	2,00	57,90
311	1,90	61,26
321	1,68	70,36
330,411	1,49	81,02
420	1,41	86,70
431,510	1,24	102,62
333,511	1,21	106,24
432,520	1,17	111,64
531	1,06	131,88
442	1,05	134,40

TABLEAU V - c

Manganèse γ (quadratique à faces centrées) type A6, paramètres extrapolés à 20°C, a = 3.782 Å et c = 3.533 Å		
Plans (h k l)	d (Å)	2 θ°
101	2,138	53,84
110	1,891	61,58
002	1,775	66,10
200	1,336	92,86
112	1,294	97,24
211	1,133	117,36
103	1,082	126,90
202	1,068	130,00

TABLEAU VI - a

Fer α (cubique centrée) type A2, paramètre à 20°C, a = 2.866 Å		
Plans (h k l)	d (Å)	2 θ°
110	2,0268	57,08
200	1,4332	85,02
211	1,1702	111,72
220	1,0134	145,76

TABLEAU VI - b

Fer γ (cubique à faces centrées) type A1, paramètre extrapolé à 20°C, a = 3.571 Å		
Plans (h k l)	d (Å)	2 θ°
111	2,062	55,98
200	1,786	65,64
220	1,263	100,06
311	1,077	127,98
222	1,031	139,70

En outre, nous avons vu précédemment qu'au sein de certains alliages Fe - Mn, il pouvait se former une phase martensitique ε de structure hexagonale type A3 , dont les paramètres ont été déterminés pour une teneur de 18,5 % Mn par PARR (32) :

$$a = 2{,}530 \text{ Å} \quad ; \quad c = 4{,}079 \text{ Å}$$

Sur la base de ces paramètres, nous avons calculé les valeurs des angles de diffraction qui sont reportées dans le tableau VII.

TABLEAU VII

Fe - 18,5 % at. Mn (hexagonale) type A3 à 20°C		
Plans (h k i l)	d (Å)	2 θ°
$01\bar{1}0$	2,196	52,31
0002	2,040	56,65
$01\bar{1}1$	1,935	60,03
$01\bar{1}2$	1,495	80,70
$11\bar{2}0$	1,269	99,42
$01\bar{1}3$	1,156	113,72
$11\bar{2}2$	1,0795	127,54
0004	1,020	143,22

Il n'est pas nécessaire de donner d'exemple de la structure α' qui est cubique centrée comme le fer-α et les solutions solides faiblement chargées (Mn $\leqslant$ 5 %).

III - 1 - 1 - Mélanges Fe - 20 Mn

a) Description des diagrammes de diffraction

La figure 46-a représente le diagramme de diffraction obtenu à partir du mélange pulvérulent initial. On remarque que les hauteurs relatives des pics correspondant aux raies les plus intenses de chaque élément constituant - à savoir (110) pour Fe_α et (411), (330) pour Mn_α - sont sensiblement proportionnelles aux teneurs respectives en fer et en manganèse de l'aggloméré ; par ailleurs, le diagramme obtenu confirme, que le fer utilisé est de structure C.C. et que le manganèse est, initialement, sous la forme allotropique Mn_α (cubique complexe à 58 atomes par maille).

Sur cette même figure 46-a, ont été reportés les pics enregistrés après traitement de 15 minutes à 600°C. On peut faire ainsi plusieurs remarques :

- les hauteurs des pics correspondant au manganèse α du mélange initial sont fortement diminuées ; par contre, leur position angulaire est inchangée,
- les pics correspondant au fer α du mélange initial sont, au contraire, déplacés du côté des petits angles ; de plus, leurs intensités sont sensiblement affaiblies,
- en outre, il apparaît trois raies peu intenses que l'on peut attribuer à une solution solide austénitique C.F.C. riche en fer, que nous appellerons désormais γ_{Fe},
- enfin, on peut également mettre en évidence deux pics, d'intensité relativement faible, correspondant à une phase martensitique ε de structure hexagonale (voir tableau VII).

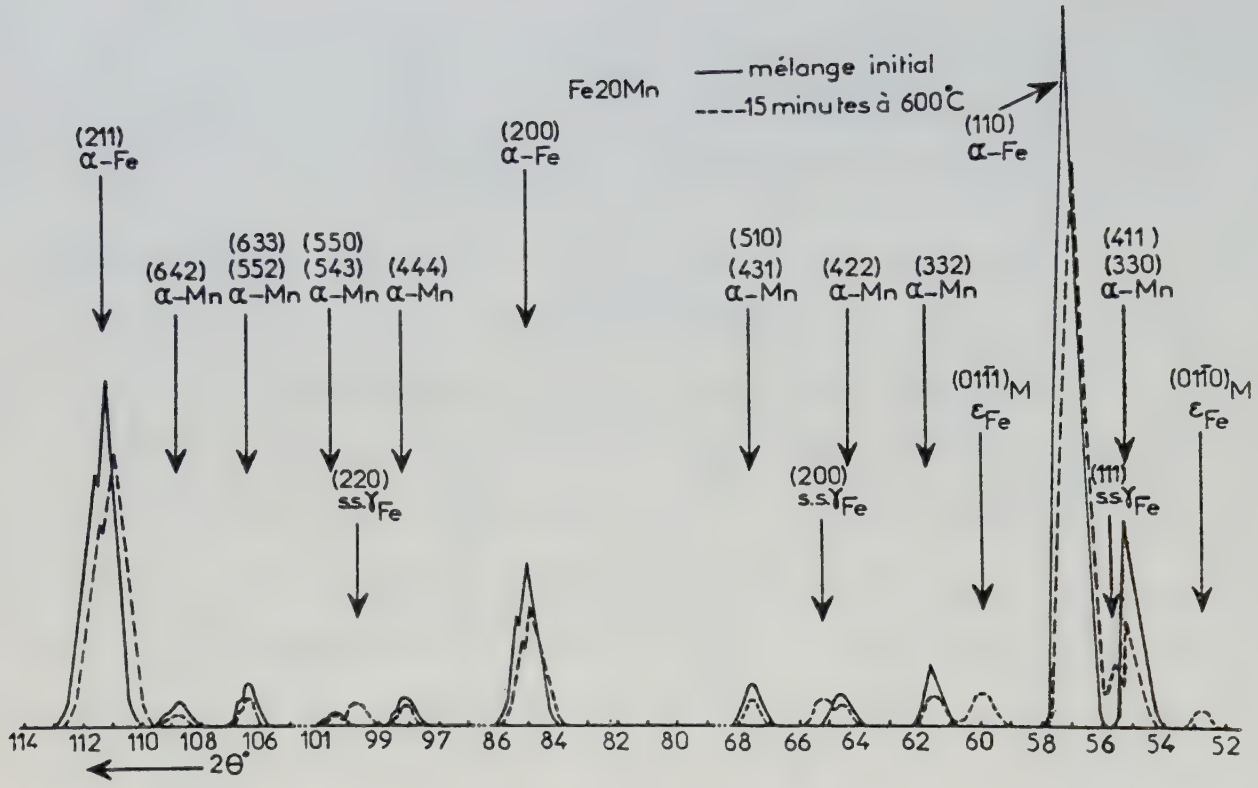


Fig. 46-a : Diffractogrammes d'agglomérés Fe- 20 Mn dans l'état comprimé et après un traitement de 15 minutes à 600°C.

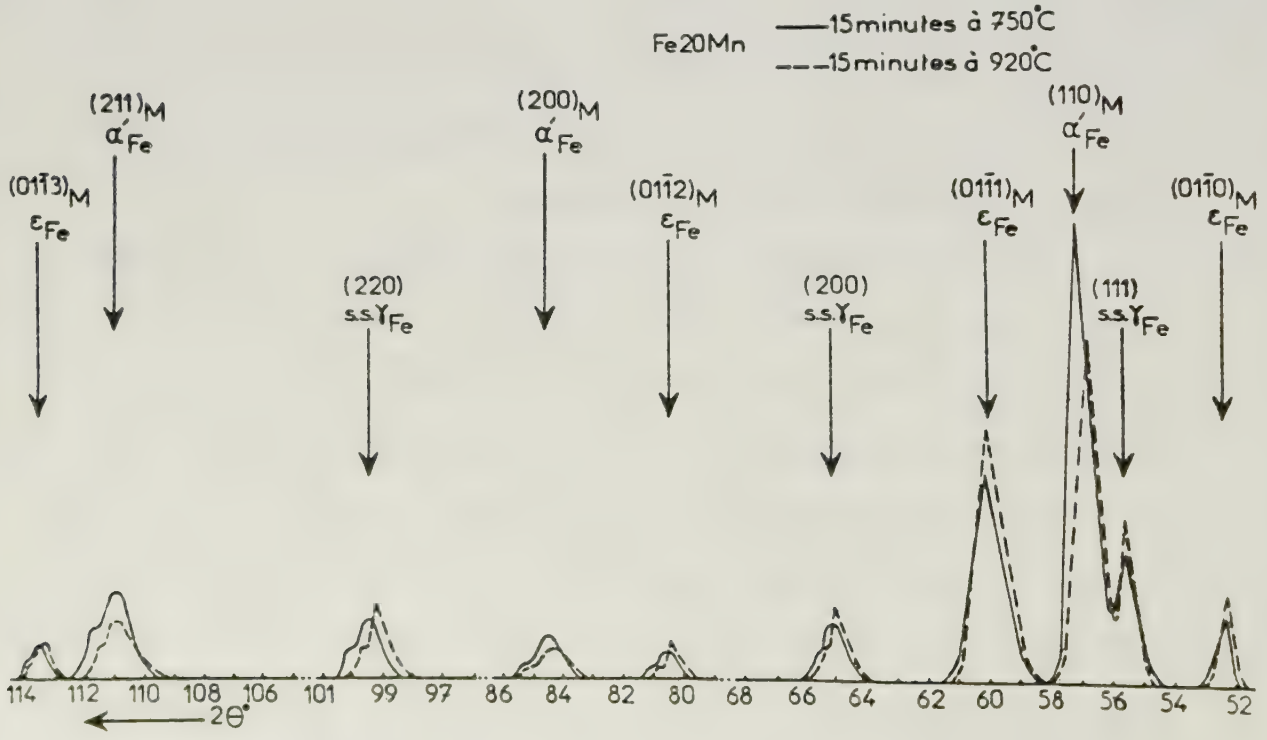


Fig. 46-b : Diffractogrammes d'agglomérés Fe- 20 Mn après traitements de 15 minutes soit à 750°C soit à 920°C.

Par ailleurs, la figure 46-b montre les diverses raies enregistrées au terme d'un maintien de 15 minutes à 750°C ; on observe ainsi une évolution sensible par rapport au diagramme obtenu à l'issue du traitement à 600°C :

- les raies correspondant au manganèse α ont totalement disparu,
- les pics correspondant à la solution solide α' sont décalés du côté des petits angles et leurs intensités sont nettement réduites,
- au contraire, les intensités des raies correspondant à la solution solide γ_{Fe} et à la phase martensitique ε sont sensiblement augmentées ; toutefois, les positions angulaires de ces pics sont elles aussi déplacées vers des valeurs inférieures.

En outre, sur cette même figure 46-b, on constate qu'un traitement thermique de 15 minutes à 920°C ne met pas en évidence l'apparition de nouvelle phase mais se traduit seulement par une évolution similaire à celle observée à 750°C, à savoir : modification de l'intensité et de la position angulaire des pics de diffraction.

Enfin, un maintien isotherme de 15 minutes à 1200°C ne traduit pas de modification décelable du diagramme de diffraction par rapport à celui enregistré au terme d'un traitement à 920°C.

b) Discussion

Ces résultats montrent qu'un simple traitement à 600°C permet aux phénomènes diffusionnels de se manifester de façon déjà notable. De plus, nous avons signalé précédemment

que les atomes de manganèse présentaient une mobilité supérieure à celle des atomes de fer ; ceci se traduit ici par la disparition des raies de diffraction α_{Mn} dès 750°C. D'autre part, le déplacement des pics vers des valeurs angulaires inférieures, lorsque la température de maintien s'élève, traduit la mise en solution du manganèse dans le fer ; en effet, d'après (31) et (33), une addition de manganèse a pour conséquence d'augmenter le paramètre cristallin des solutions solides α et γ riches en fer et donc de diminuer l'angle de diffraction au fur et à mesure que ces solutions solides s'enrichissent en manganèse ; de même, les travaux de PARR (32) montrent que les paramètres a et c de la phase martensitique ε augmentent eux aussi en fonction de la teneur nominale en manganèse (tableau VIII).

TABLEAU VIII

% at. Mn	18,5	22,9
a (Å)	2,530	2,546
c (Å)	4,079	4,114
c / a	1,612	1,616

Par ailleurs, au fur et à mesure que la température de maintien s'élève, on constate que l'intensité des pics de diffraction et, par conséquent, la proportion de la phase α' diminuent tandis qu'au contraire, celles correspondant à γ_{Fe} et ε augmentent.

Enfin, le fait qu'il n'y ait pas d'évolution des diagrammes après traitement entre 920 et 1200°C montre que l'alliage s'est déjà formé dès 920°C, toutefois, l'homogénéisation de la phase austénitique se poursuit à plus haute température comme le montre l'affinement des raies lors de cycles cumulatifs effectués à 1200°C.

III - 1 - 2 - Mélanges Fe - 65 Mn

a) Description des diagrammes de diffraction

La figure 47-a représente le diagramme de diffraction obtenu à partir du mélange pulvérulent initial (Fe + 65 Mn), lequel est similaire à celui précédemment décrit pour (Fe + 20 Mn) (fig. 46-a). Toutefois, les intensités relatives des raies correspondant aux éléments purs sont modifiées en proportion de la teneur en manganèse de l'aggloméré à 65 % pds Mn.

Par ailleurs, cette figure 47-a reproduit le diagramme enregistré au terme d'un recuit de 15 minutes à 600°C. Nous sommes amené à faire plusieurs observations :

- la position angulaire des diverses raies correspondant à la diffraction du manganèse α n'est pas modifiée ; cependant, leur intensité diminue légèrement,
- les pics correspondant initialement au fer α sont eux nettement atténués et déplacés vers les valeurs angulaires inférieures,
- de plus, il apparaît des raies de diffraction que l'on peut attribuer à la présence d'une phase austénitique γ_{Fe} ainsi qu'à celle d'une phase martensitique ε formée au cours du refroidissement.

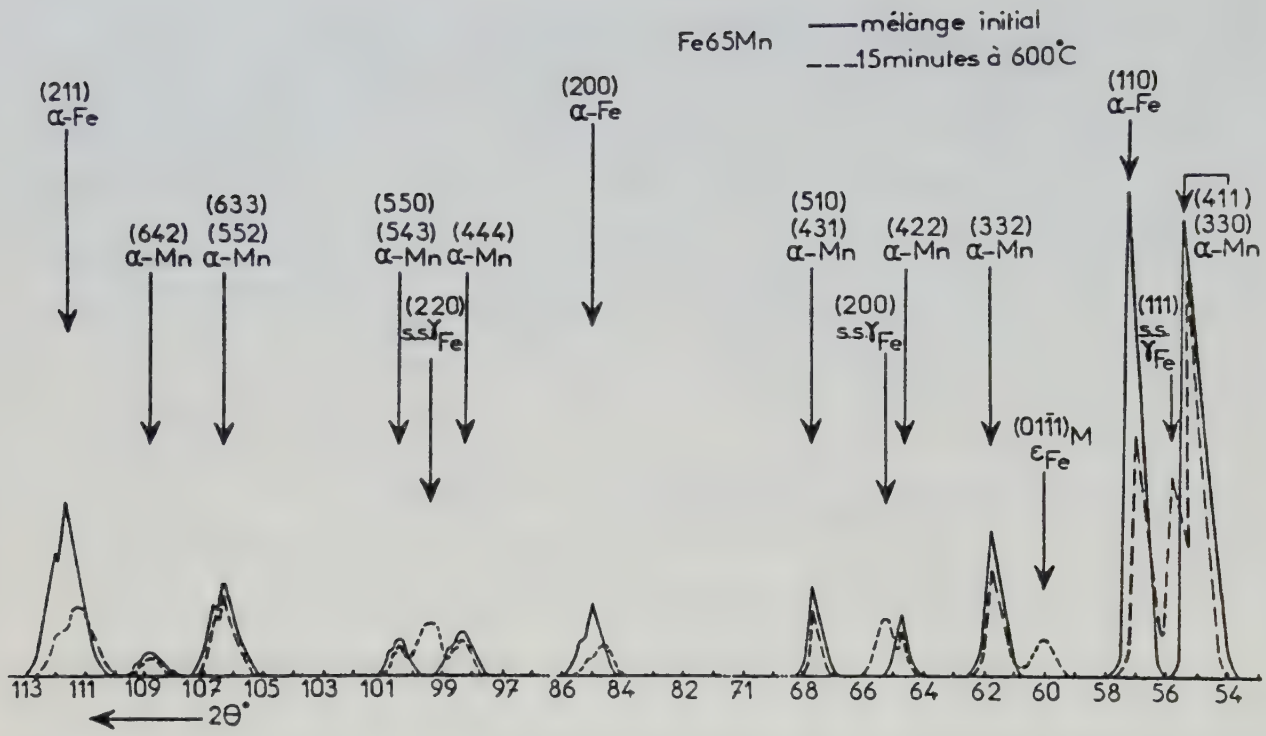


Fig. 47-a : Diffractogrammes d'agglomérés Fe- 65 Mn dans l'état comprimé et après un traitement de 15 minutes à 600°C.

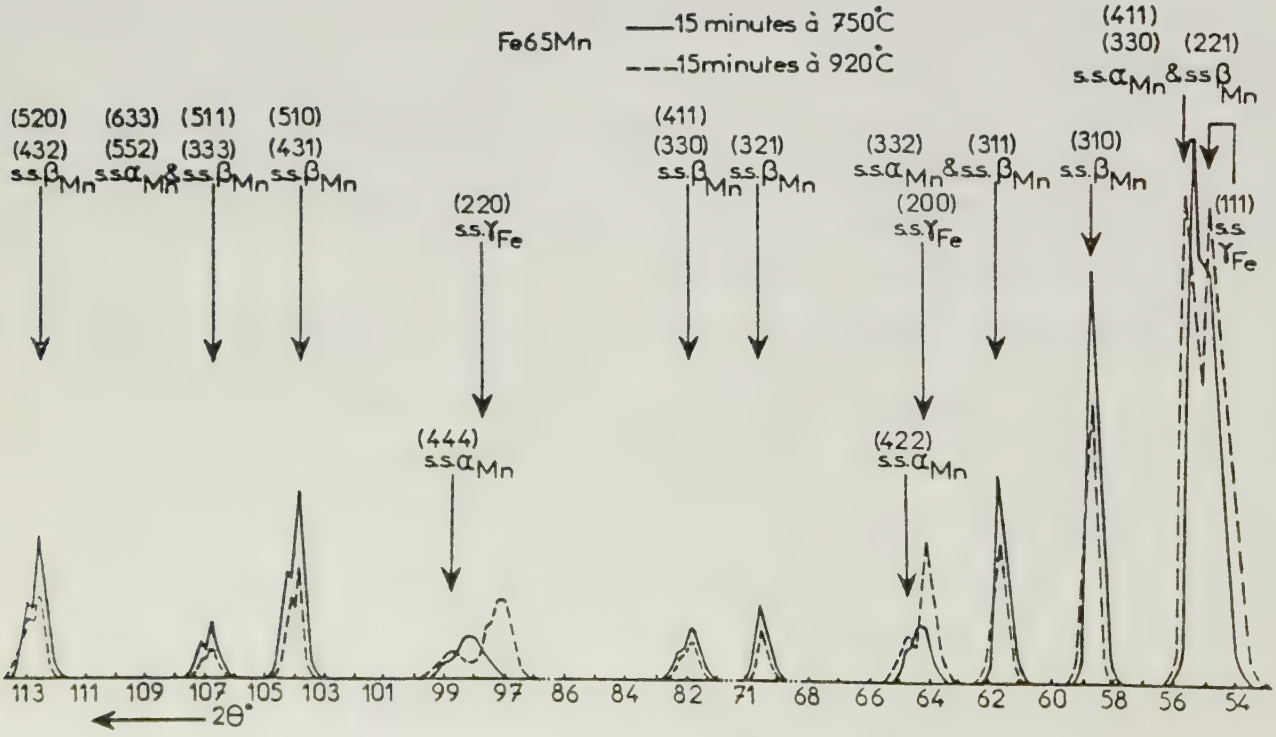


Fig. 47-b : Diffractogrammes d'agglomérés Fe- 65 Mn après traitements de 15 minutes soit à 750°C soit à 920°C.

D'autre part, la figure 47-b montre les raies de diffraction obtenues au terme d'un maintien isotherme de 15 minutes à 750°C. On peut observer que :

- les pics correspondant au manganèse α pur ont totalement disparu,
- de même, les pics correspondant au fer α pur ne sont plus visibles,
- les raies attribuables à la phase austénitique γ_{Fe} sont plus intenses que dans le cas précédent et de plus, elles sont nettement décalées vers les petits angles,
- les raies attribuées précédemment à la phase martensitique ε ont également disparu,
- enfin, il apparaît des raies que l'on peut identifier à l'aide du tableau V-b comme résultant de l'existence d'une solution solide du type β_{Mn} : en effet, les valeurs angulaires mesurées ici sont légèrement supérieures à celles que l'on obtient dans le cas du Mn_{β} pur.

En outre, sur cette figure 47-b, on a également reporté les raies résultant d'un maintien isotherme de 15 minutes à 920°C. On est ainsi conduit à faire plusieurs remarques par rapport au cas précédent :

- les pics de diffraction correspondant à la phase austénitique sont toujours décalés fortement vers les angles inférieurs, tandis que leurs intensités ont augmenté,
- les raies correspondant à la solution solide β_{Mn} apparaissent pour des angles très légèrement supérieurs à ceux observés précédemment ; cependant, leur intensité diminue notablement,

- de plus, il apparaît des raies supplémentaires que l'on peut attribuer à la présence d'une solution solide α_{Mn} à partir des valeurs angulaires du tableau V-a.

Cependant, on doit remarquer que, l'origine de certaines raies peut être attribuée indifféremment à β_{Mn} ou α_{Mn} ; c'est le cas de la raie localisée vers 55°30' qui peut correspondre soit aux plans (221) de β_{Mn}, soit aux plans (330) et (411) de α_{Mn} ; d'autre part, la raie localisée vers 61°30' qui peut être attribuée soit aux plans (311) de β_{Mn}, soit aux plans (332) de α_{Mn} ; de même, la raie proche de 106°45' peut correspondre aussi bien aux plans (511) et (333) de β_{Mn} qu'aux plans (633) et (552) de α_{Mn}. Toutefois, comme les intensités relatives des raies de la phase α_{Mn} sont faibles et que l'on constate une diminution générale de l'intensité des pics dûs à β_{Mn}, les raies localisées respectivement vers 55°30', 61°30' et 106°45' peuvent essentiellement être associées à la phase β_{Mn}.

Enfin, la figure 47-c montre le diagramme de diffraction obtenu après un traitement thermique de 15 minutes à 1200°C, ainsi on observe que :

- les raies attribuées précédemment à la phase austénitique γ_{Fe} apparaissent pour les mêmes valeurs angulaires, mais leurs intensités sont fortement diminuées par rapport à celles constatées au terme du maintien isotherme précédent,
- les raies correspondant à la phase β_{Mn} apparaissent très faiblement décalées vers les angles supérieurs tandis que leur intensité diminue fortement,

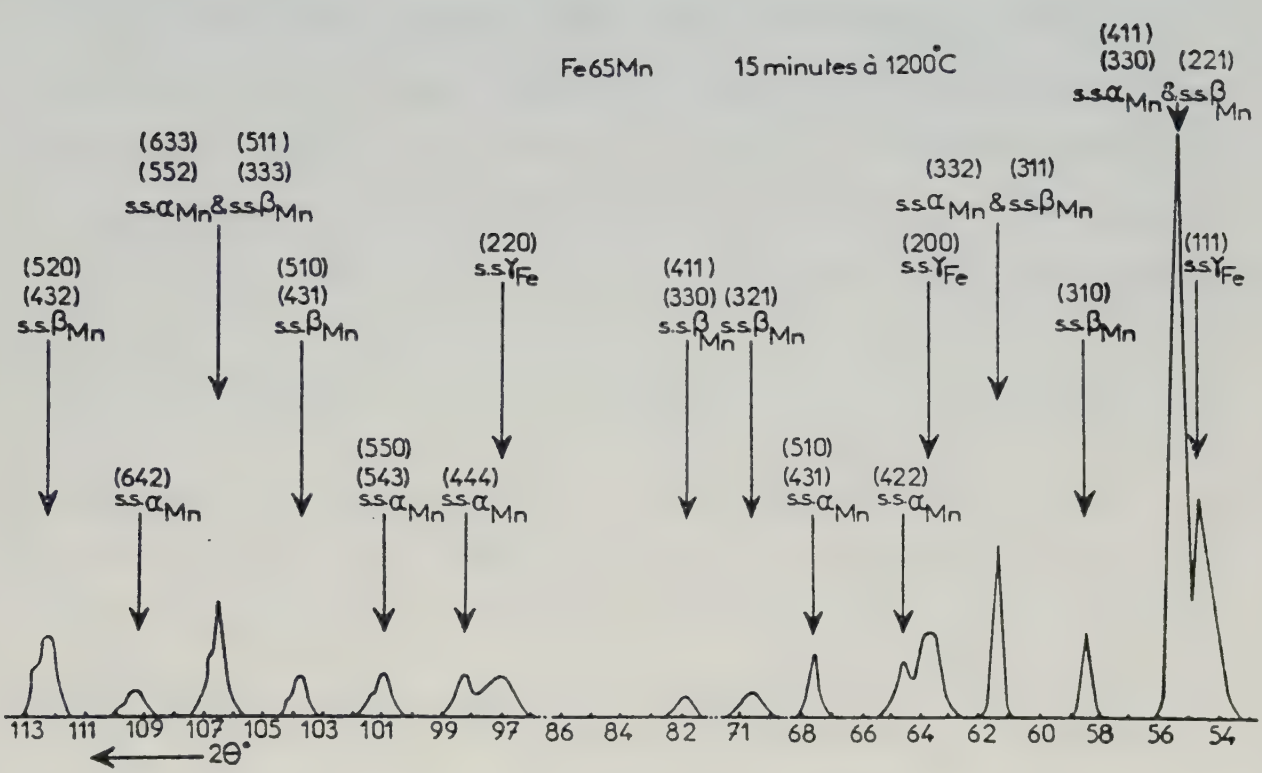


Fig. 47-c : Diffractogramme d'un aggloméré Fe- 65 Mn après un traitement de 15 minutes à 1200°C.

- les pics de diffraction attribués à la phase α_{Mn} sont décalés vers les grands angles alors que leurs intensités augmentent notablement.

La remarque que nous avons faite précédemment concernant la superposition de raies d'origines différentes (β_{Mn} ou α_{Mn}) apparaissant au voisinage de $\Theta = 55°30'$, $\Theta = 61°30'$ et $\Theta = 107°45'$, reste encore valable dans ce cas. Toutefois, la contribution de β_{Mn} à l'intensité de ces raies doit être inférieure à celle de α_{Mn} puisque les intensités de ces trois raies ont augmenté.

b) Discussion

Au sein du mélange Fe - 65 Mn, l'arrangement géométrique des granules de fer et de manganèse est très différent de celui qui conduit à un nombre maximum de contacts entre granules d'espèces différentes (ce qui est réalisé pour des mélanges du type Fe - 35 Mn).

Ainsi à 600°C, on constate seulement une légère diminution de l'intensité des raies correspondant au manganèse α pur, bien qu'à cette température la diffusion du manganèse dans le fer soit déjà très notable, comme nous l'avons mis en évidence dans l'étude des couples de diffusion ; de plus, on note un déplacement des pics correspondant au fer α ce qui traduit également ce phénomène. L'apparition d'austénite γ_{Fe} à 600°C met aussi en évidence l'importance des processus diffusionnels mis en jeu ; lors du refroidissement depuis cette température, l'austénite se transforme partiellement en martensite α.

Par contre, lors du traitement à 750°C, la diffusion du manganèse est toujours importante et l'austénite s'enrichit davantage en cet élément ce qui se traduit par :

- un déplacement vers les petits angles des raies γ_{Fe} observées,
- l'absence de transformation martensitique au cours du refroidissement

A cette température (750°C), il existe une solution solide β_{Mn} stabilisée à température ambiante dont les raies de diffraction apparaissent très légèrement décalées vers les grands angles par rapport à celles du manganèse β pur ; en effet, d'après WALTERS (34), le paramètre cristallin de cette solution solide diminue très faiblement lorsque l'on ajoute du fer au sein du manganèse β.

A 920°C, la diffusion du manganèse continue d'intervenir de façon notable, ce qui se traduit, après refroidissement, par l'augmentation de l'intensité des raies γ_{Fe} et la diminution de celle des raies β_{Mn}. Il apparaît en outre des raies correspondant à une solution solide α_{Mn} qui proviennent de la transformation partielle au refroidissement de la phase β_{Mn}.

Après traitement à 1200°C, la transformation au refroidissement $\beta_{Mn} \rightarrow \alpha_{Mn}$ est plus importante que celle observée à 920°C. En outre, la diminution notable de l'intensité des raies attribuables à γ_{Fe} traduit le fait que cette phase se transforme en α lors du refroidissement depuis la température de maintien, comme prévu par les diagrammes d'équilibre.

III - 1 - 3 - Conclusions partielles

Cette étude radiocristallographique préliminaire a montré que, selon la teneur en manganèse, l'évolution des agglomérés (Fe + Mn) traités à différentes températures pouvait relever de deux types principaux de comportements :

- les mélanges riches en fer ($\leq$ 50 % Mn) peuvent contenir - après traitement et refroidissement à 20°C - les phases suivantes :
  - α' correspondant à une martensite en lattes,
  - ε correspondant à un autre type de martensite plus riche en manganèse,
  - γ_{Fe} solution solide suffisamment riche en soluté pour demeurer stable à l'ambiante.
- les mélanges riches en manganèse (> 50 % Mn) peuvent contenir - après traitement et refroidissement à 20°C - les phases suivantes :
  - γ_{Fe} solution solide riche en soluté, le solvant restant le fer,
  - α_{Mn} et/ou β_{Mn} solutions solides à solvant manganèse.

III - 2 - Alliages riches en fer

Afin d'étudier les transformations structurales intervenant à l'état solide au sein d'alliages binaires fer-manganèse riches en fer, nous avons préparé des échantillons de diverses compositions, à partir d'agglomérés traités 24 heures à 1200°C sous hydrogène "U" puis refroidis à la vitesse de 300°C/h ; un tel traitement thermique permet en effet, d'une part d'aboutir à des frittés relativement bien densifiés,

d'autre part, d'obtenir des matériaux au sein desquels l'homogénéisation en phase austénitique a été suffisamment réalisée.

Sur de tels échantillons, nous avonsidentifié, par radiocristallographie, les diverses phases présentes après refroidissement à la température ambiante ; ultérieurement, nous avons suivi, par dilatométrie, le comportement de ces divers alliages au cours de cycles thermiques dont la température maximale était égale à 1000°C. En outre, des essais complémentaires ont été effectués par thermomagnétométrie, mesures de susceptibilité magnétique et micrographie, afin de préciser les différents comportements observés. Enfin, nous avons analysé les résultats obtenus sur la base du diagramme métastable fer-manganèse.

III - 2 - 1 - Etude radiocristallographique

Au terme du traitement d'homogénéisation en phase γ (24 h à 1200°C), des diagrammes de diffraction X ont été enregistrés à l'aide d'une anticathode de fer.

a) Description des diagrammes obtenus

La figure 48 représente les diagrammes de diffraction obtenus dans le cas des alliages Fe - 5 Mn et Fe - 10 Mn. Dans le domaine angulaire exploré, on n'observe que trois pics qui correspondent aux plans (110), (200) et (211) d'une structure cubique centrée. De plus, l'addition croissante de manganèse se traduit par un déplacement de ces raies vers des valeurs angulaires inférieures, et cela de façon d'autant plus notable que l'angle de diffraction est grand. En outre, on remarque qu'une telle addition se traduit par une légère diminu-

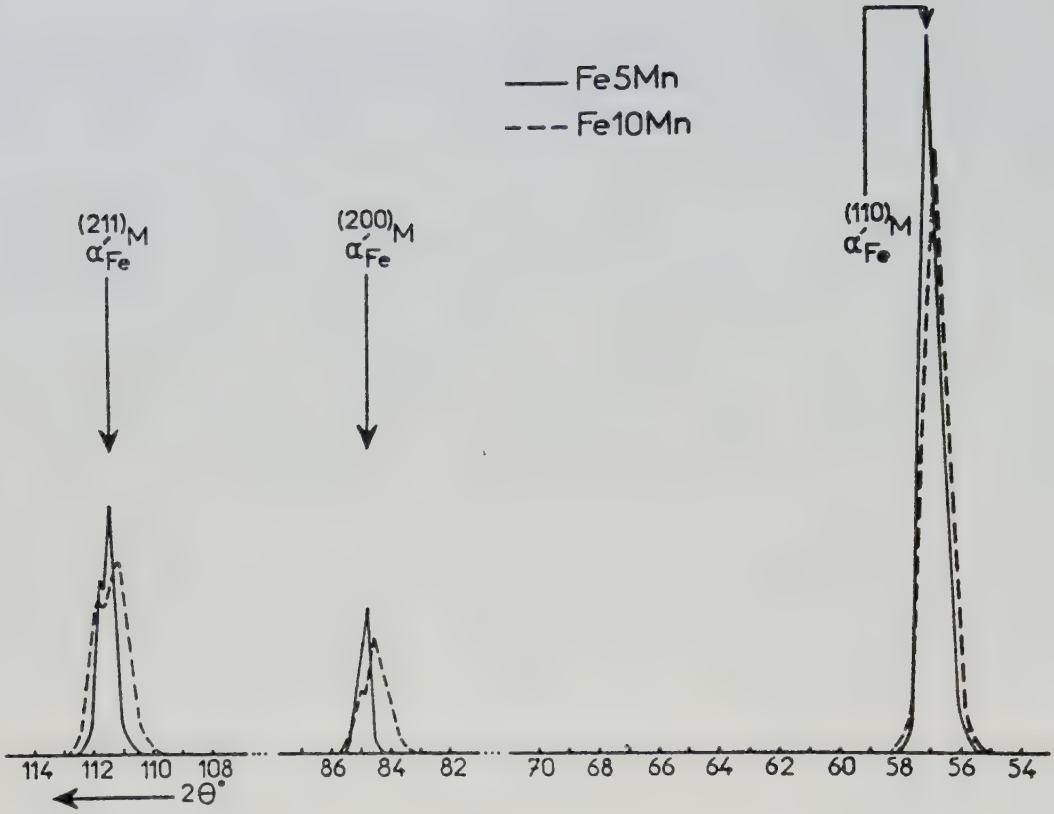


Fig. 48 : Diagrammes de diffraction obtenus pour les alliages Fe- 5 Mn et Fe- 10 Mn.

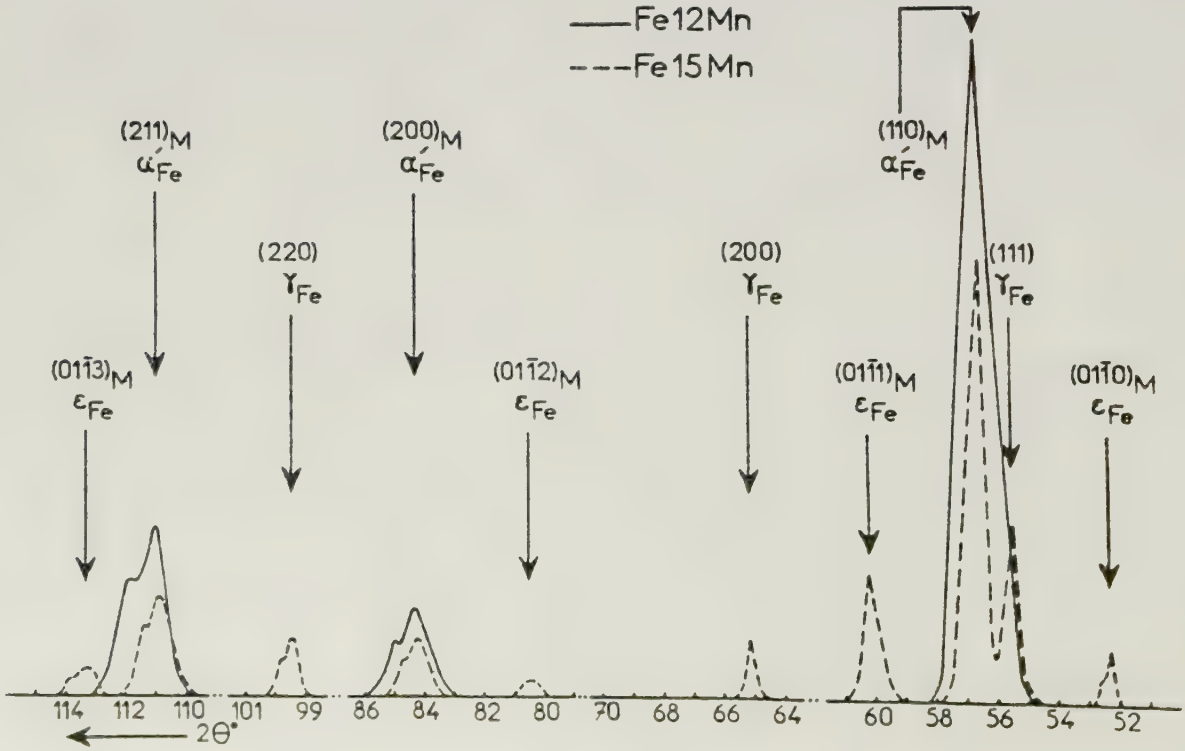


Fig. 49 : Diagrammes de diffraction obtenus pour les alliages Fe- 12 Mn et Fe- 15 Mn.

tion de l'intensité des pics et un élargissement concomitant de ceux-ci.

Sur la figure 49, sont reportés les diagrammes correspondant aux alliages Fe - 12 Mn et Fe - 15 Mn ; on constate que les structures obtenues sont très différentes. Pour l'alliage Fe - 12 Mn, le diagramme ne comporte, comme précédemment, que trois raies correspondant à la diffraction d'une structure cubique centrée ; toutefois, l'intensité de ces raies est inférieure à celle observée dans le cas de l'alliage Fe - 10 Mn, tandis que leurs positions respectives sont encore plus décalées vers les petits angles. Par contre, pour l'alliage Fe - 15 Mn, il apparaît - en sus des raies de α' - quatre raies supplémentaires que l'on peut attribuer, à l'aide des valeurs du tableau VII, à la présence d'une phase martensitique hexagonale ε ; on constate également la présence de raies correspondant à la diffraction par les plans (111), (200) et (220) d'une structure austénitique γ_{Fe}. Remarquons que les trois pics correspondant à la structure α' ont leurs intensités nettement réduites, par rapport à celles observées dans le cas précédent, tandis que leur position angulaire est encore déplacée vers les angles 2 θ inférieurs.

La figure 50 donne le diagramme de diffraction obtenu dans le cas de l'alliage Fe - 20 Mn ; à titre de comparaison, on y a également reporté celui correspondant à l'alliage Fe - 15 Mn. Les intensités des raies attribuables à la phase ε sont très fortement augmentées dans le cas de l'alliage Fe - 20 Mn (par rapport à celles observées dans Fe - 15 Mn). Au contrai-

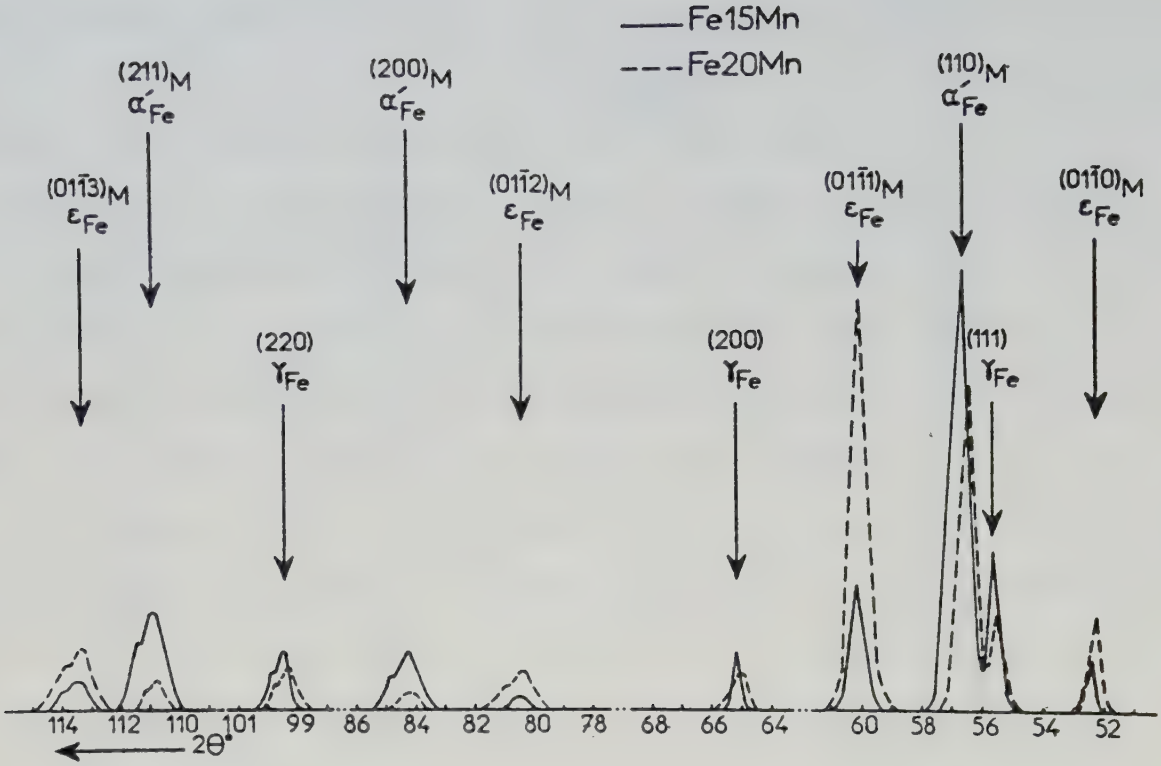


Fig. 50 : Diagrammes de diffraction obtenus pour les alliages Fe- 15 Mn et Fe- 20 Mn.

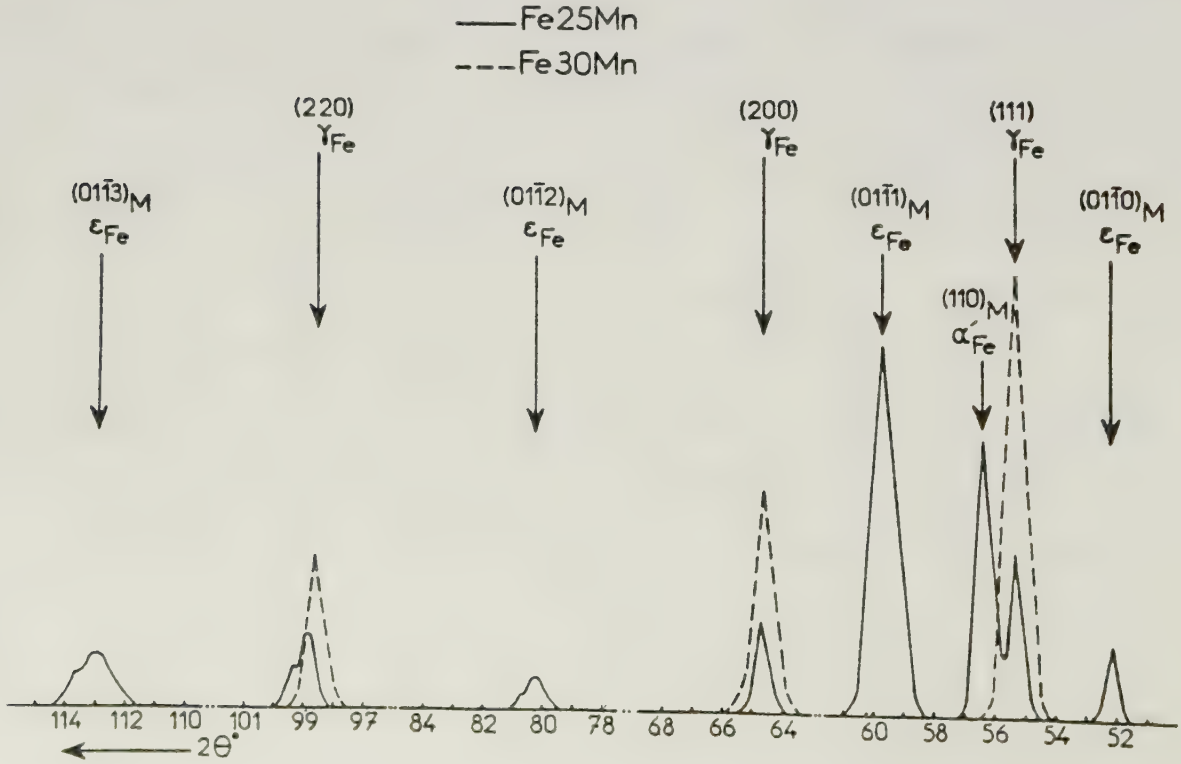


Fig. 51 : Diagrammes de diffraction obtenus pour les alliages Fe- 25 Mn et Fe- 30 Mn.

re, les intensités des pics de diffraction des phases α' et γ_{Fe} sont sensiblement réduites ; de plus, leur position est toujours décalée vers les petits angles.

La figure 51 regroupe les diagrammes enregistrés pour les alliages Fe - 25 Mn et Fe - 30 Mn ; on remarque que pour l'alliage à 25 % Mn, on obtient les mêmes structures de refroidissement que précédemment (Fe - 20 Mn) ; toutefois, les intensités des raies correspondant aux phases α' et ε sont légèrement affaiblies ; au contraire, celles des raies de γ_{Fe} sont faiblement augmentées. Par contre, dans le cas de l'alliage contenant 30 % Mn, on constate la disparition totale des raies correspondant aux plans α' et ε ; il ne subsiste plus alors que la seule phase γ_{Fe}, laquelle continue d'être observée dans le cas des alliages pour lesquels la teneur en manganèse augmente : ce que confirme la figure 52. Sur cette figure, on constate en effet, dans le cas des alliages Fe - 40 Mn et Fe - 50 Mn, une augmentation des intensités des raies γ_{Fe} et un décalage concomitant vers les petits angles de leur position angulaire.

b) Mesure des paramètres cristallins

A partir des valeurs angulaires 2 Θ mesurées par diffractométrie, nous avons calculé les paramètres cristallins des phases C.C. et C.F.C.. Pour cela, nous avons utilisé la méthode d'extrapolation proposée par PERIO (35) qui consiste à porter, pour chacune des raies obtenues, les valeurs de $\frac{\sin^2 \Theta}{N^2}$ en fonction du paramètre $\frac{\cos^2 \Theta}{\sin \Theta}$, et à considérer l'ordonnée à l'origine de la droite obtenue : quand $\Theta \to \frac{\Pi}{2}$

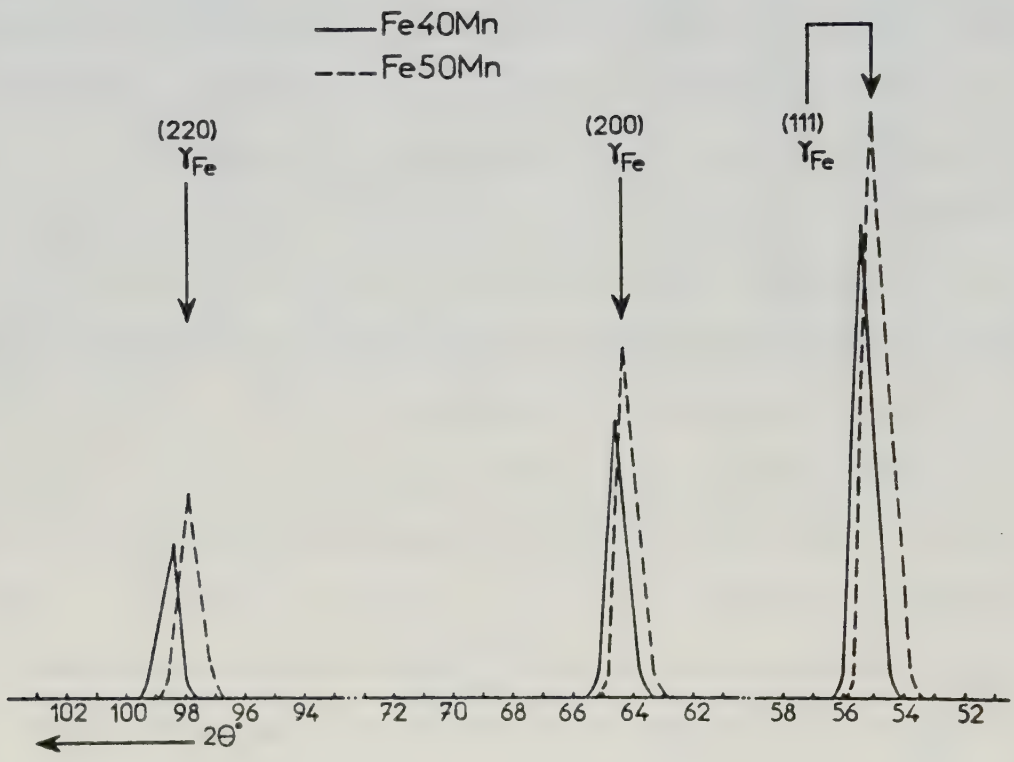


Fig. 52 : Diagrammes de diffraction obtenus pour les alliages Fe- 40 Mn et Fe- 50 Mn.

l'ordonnée vaut alors $\frac{\lambda^2}{4\ a^2}$ d'où la valeur cherchée de a.

b - 1) Paramètre de la phase cubique centrée

Nous avons reporté, dans le tableau IX, les valeurs angulaires correspondant aux raies de la phase cubique centrée formée au sein des alliages : Fe - 5 Mn, Fe - 10 Mn, Fe - 12 Mn et Fe - 15 Mn. De plus, nous y avons fait également figurer les valeurs extrapolées du paramètre cristallin. Par ailleurs, la variation de ce paramètre, en fonction de la teneur en manganèse, est traduite par la figure 53 ; sur celle-ci, ont également été reportées les valeurs obtenues par GULJAEV (33) et WALTERS (34). On constate ainsi que, la substitution de manganèse dans le fer α a pour effet d'augmenter le paramètre cristallin de la solution solide formée. Soulignons que nos résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par les auteurs précédents.

b - 2) Paramètre de la phase austénitique γ_{Fe}

Le tableau X regroupe les valeurs angulaires mesurées pour les solutions solides de structure austénitique dans le cas d'alliages Fe - Mn, dont la teneur en manganèse est comprise entre 15 et 50 %, ainsi que les paramètres cristallins de ces solutions solides. En outre, nous avons reporté,sur la figure 54,la variation du paramètre cristallin en fonction de la teneur en manganèse des alliages étudiés ; on note que les

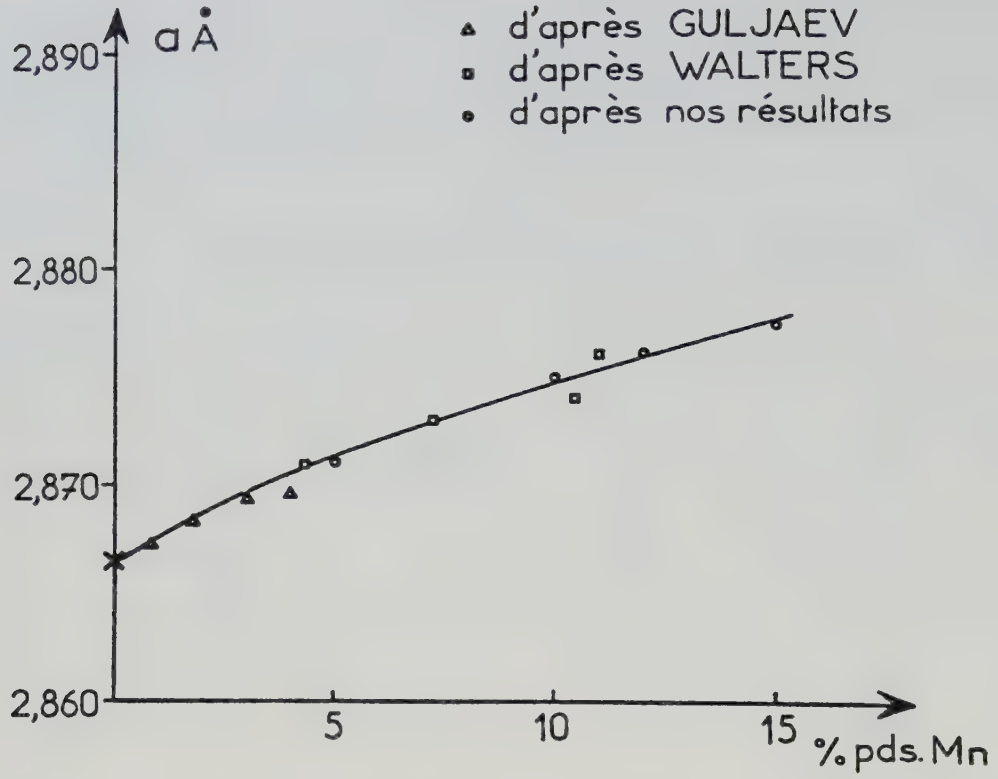


Fig. 53 : Variation du paramètre cristallin de la phase cubique centrée en fonction de la teneur en manganèse.

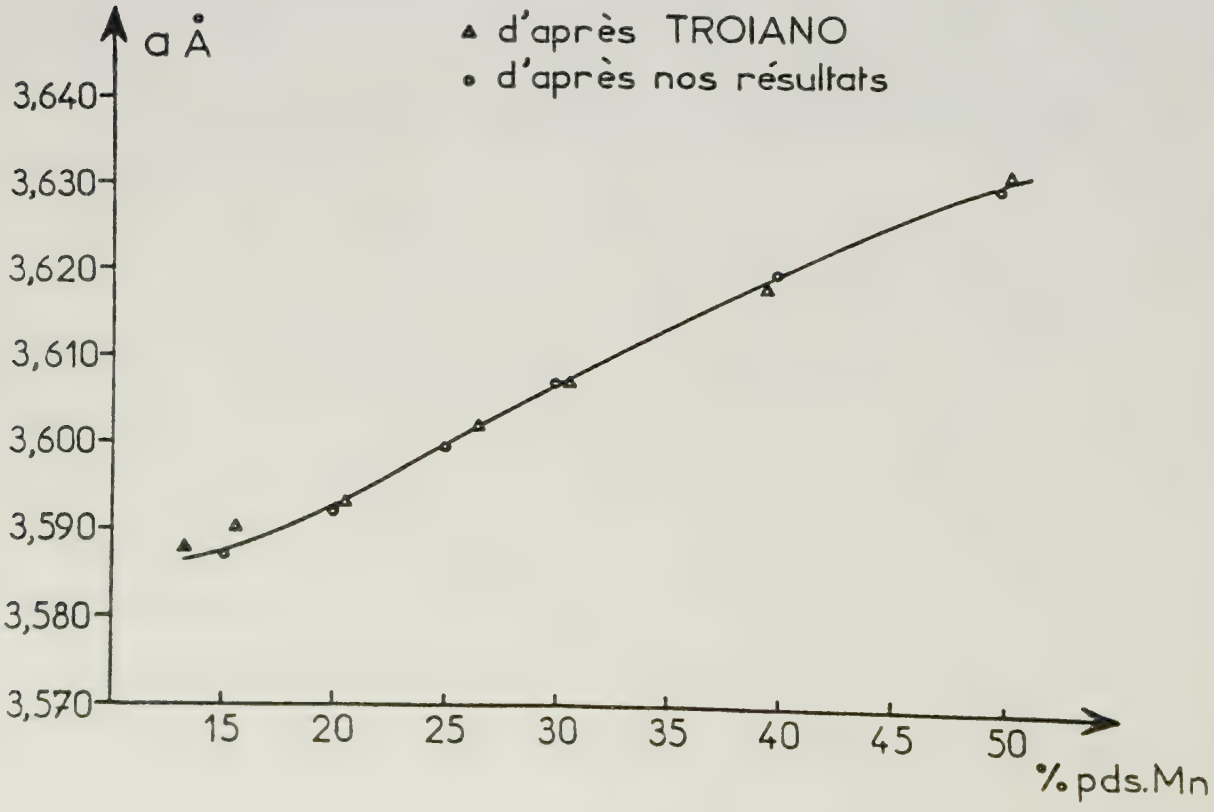


Fig. 54 : Variation du paramètre cristallin de la phase austénitique γ_{Fe} en fonction de la teneur en manganèse.

TABLEAU IX

Calcul des paramètres de la phase cubique centrée

% Mn	5 %			10 %			12 %			15 %		
2 θ°	56,95	84,76	111,49	56,82	84,54	111,20	56,70	84,31	111,15	56,50	84,25	110,95
$\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta}$	1,6206	0,8095	0,3833	1,6260	0,8141	0,3868	1,6310	0,8189	0,3874	1,6394	0,8201	0,3899
$\frac{\sin^2 \theta}{N^2}$	0,1137	0,1136	0,1139	0,1132	0,1131	0,1135	0,1127	0,1126	0,1134	0,1120	0,1125	0,1131
(h k l)	(110)	(200)	(211)	(110)	(200)	(211)	(110)	(200)	(211)	(110)	(200)	(211)
$\left(\frac{\lambda^2}{4a^2}\right)_{\theta=\Pi/2}$	0,1138			0,1135			0,1134			0,1133		
$a_{ext.}$ (Å)	2,8710			2,8747			2,8761			2,8773		

valeurs que nous avons obtenues sont en accord satisfaisant avec celles mesurées par TROIANO (36), également reportées sur cette figure. On constate ainsi que le manganèse tend à augmenter sensiblement la valeur du paramètre cristallin de la phase austénitique γ_{Fe}.

c) Discussion

Cette étude radiocristallographique a confirmé que, jusqu'à 12 % de manganèse, la structure obtenue au terme du traitement thermique appliqué était de symétrie cubique centrée ; on constate également que le paramètre de cette phase augmente en fonction de la teneur en manganèse, ce qui justifie le déplacement des raies de diffraction vers les petits angles au fur et à mesure que l'on ajoute cet élément dans le fer.

Au sein des alliages contenant entre 15 et 25 % Mn, on constate la présence d'une phase martensitique ε de symétrie hexagonale ; la proportion de celle-ci est faible dans l'alliage Fe - 15 Mn ; par contre, elle devient très notable (et sensiblement identique) dans les alliages : Fe - 20 Mn et Fe - 25 Mn.

Pour ces mêmes teneurs (15, 20 et 25 % Mn), coexiste également une solution solide de structure C.F.C. : γ_{Fe} dont le paramètre augmente aussi en fonction de l'addition de manganèse ; ceci se traduit, sur les diagrammes, par un décalage sensible des pics de diffraction vers les angles 2 θ plus faibles. A partir d'une teneur égale à 30 % Mn, cette phase austénitique est la seule que l'on puisse observer à la température ambiante.

TABLEAU X - a

Calcul des paramètres de la solution solide γ_{Fe}

% Mn	15 %			20 %			25 %		
2 θ°	55,62	65,17	99,56	55,51	65,00	99,29	55,42	64,83	98,98
$\frac{\cos^2\theta}{\sin\theta}$	1,6769	1,3183	0,5461	1,6817	1,3239	0,5502	1,6856	1,3295	0,5550
$\frac{\sin^2\theta}{N^2}$	0,0726	0,0725	0,0729	0,0723	0,0722	0,0726	0,0721	0,0718	0,0723
(h k l)	(111)	(200)	(220)	(111)	(200)	(220)	(111)	(200)	(220)
$\left(\frac{\lambda^2}{4a^2}\right)_{\theta=\Pi/2}$	0,0729			0,0727			0,0724		
$a_{ext.}$ (Å)	3,5866			3,5920			3,5994		

TABLEAU X - b

Calcul des paramètres de la solution solide γ_{Fe}

% Mn	30 %			40 %			50 %		
2 θ°	55,30	64,63	98,71	55,18	64,42	98,40	54,93	64,20	97,94
$\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta}$	1,6908	1,3361	0,5592	1,6960	1,3431	0,5640	1,7070	1,3504	0,5713
$\frac{\sin^2 \theta}{N^2}$	0,0718	0,0714	0,0720	0,0715	0,0710	0,0716	0,0709	0,0706	0,0711
(h k l)	(111)	(200)	(220)	(111)	(200)	(220)	(111)	(200)	(220)
$\left(\frac{\lambda^2}{4 a^2}\right)_{\theta=\Pi/2}$	0,0721			0,0716			0,0712		
$a_{ext.}$ (Å)	3,6069			3,6195			3,6296		

III - 2 - 2 - Etude dilatométrique

A partir d'échantillons ayant subi le traitement d'homogénéisation précité en phase austénitique (24 h à 1200°C sous hydrogène "U"), nous avons entrepris une étude par dilatométrie différentielle ; les cycles thermiques ont été enregistrés jusqu'à la température maximale de 1000°C (avec maintien de 30 minutes à cette température) ; les vitesses de chauffage et de refroidissement étant égales à 300°C/h. Au cours du chauffage, on observe donc les transformations éventuelles des phases mises en évidence précédemment par diffractométrie ; de plus, la vitesse de refroidissement étant la même (lors de ce cycle dilatométrique que pour le traitement d'homogénéisation préalable), la structure finalement obtenue à température ambiante est, elle aussi, identique dans les deux cas. Une telle étude met en évidence trois types de comportement dilatométrique correspondant à des alliages de teneur en manganèse respectivement :

- inférieure ou égale à 10 %
- comprise entre 12 et 25 %
- comprise entre 30 et 50 %

a) Alliages de teneur inférieure à 10 % Mn

Les figures 55 et 56 montrent l'évolution des courbes dilatométriques lorsque l'on augmente la teneur en manganèse pour des alliages relativement peu chargés en soluté. L'allure générale de ces différents cycles est identique et permet de mettre en évidence :

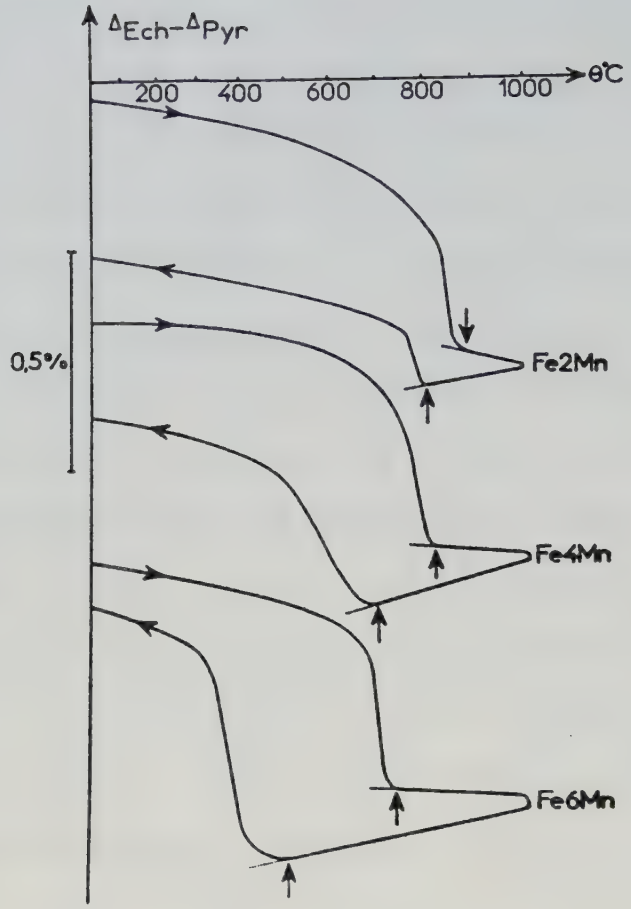


Fig. 55 : Courbes dilatométriques obtenues sur des alliages de teneur en manganèse inférieure ou égale à 6 % pds.

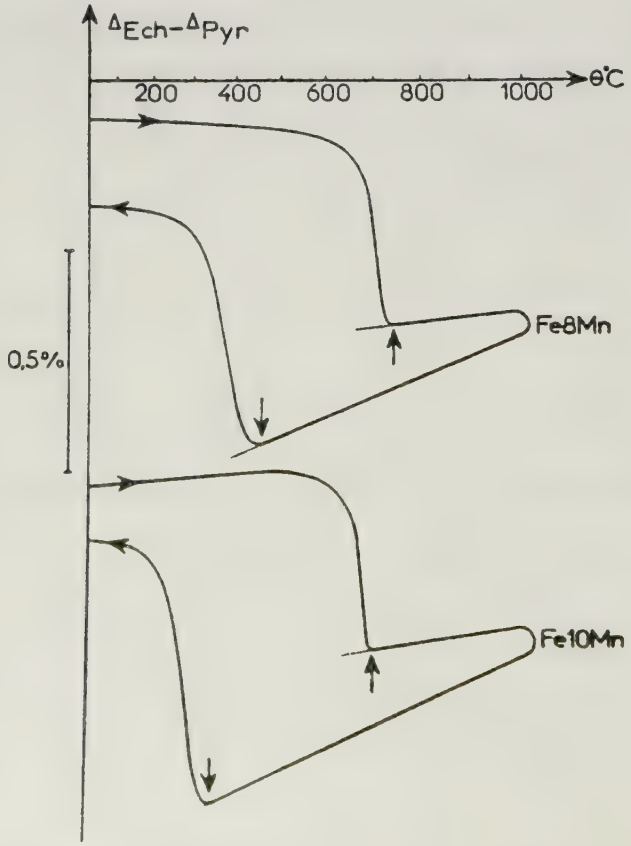


Fig. 56 : Courbes dilatométriques obtenues sur des alliages de teneur en manganèse comprise entre 8 et 10 % pds.

- lors du chauffage, une transformation très étalée se traduisant par une contraction qui correspond à α_{Fe} ou $\alpha' \rightarrow \gamma_{Fe}$; on peut seulement déterminer avec précision le point caractérisant la fin de cette transformation,
- au refroidissement, la transformation inverse ($\gamma_{Fe} \rightarrow \alpha_{Fe}$ ou α') est, elle aussi, plus ou moins étalée ; cependant, on peut situer sans difficulté les températures caractéristiques de début de transformation (M_s de α' en particulier).

Ces températures de transformation sont reportées dans le tableau XI.

TABLEAU XI

% Mn	1	2	3	4	5	6	8	9	10
Température de fin de transf. $\alpha'(\alpha) \rightarrow \gamma$ (°C)	895	880	855	820	785	750	730	710	695
Température de début de transf. $\gamma \rightarrow \alpha'(\alpha)$ (°C)	865	800	755	700	610	505	445	390	330

On constate ainsi que les températures de fin de transformation α' $(\alpha) \rightarrow \gamma$ n'évoluent que modérément en fonction de l'addition du manganèse. Par contre, la température de début de la transformation inverse $\gamma \rightarrow \alpha'$ s'abaisse très notablement lorsque la teneur en manganèse croît de 1 à 10 %.

b) Alliages de teneur comprise entre 12 et 25 % Mn

La figure 57 correspond aux courbes dilatométriques enregistrées à partir des échantillons contenant respectivement 12, 13,5 et 15 % Mn. On constate ainsi que, dès 12 % Mn, il apparaît vers 280°C, une légère expansion ; celle-ci s'accentue notablement lorsque la teneur augmente tandis que la température, à partir de laquelle se manifeste cette expansion,diminue. A partir de l'étude radiocristallogaphique - mettant en évidence la présence à température ambiante de la phase martensitique ε - cette expansion dilatométrique peut être attribuée à la transformation $\varepsilon \rightarrow \gamma_{Fe}$. A température relativement plus élevée, on note, dans les trois cas, une contraction très étalée analogue à celle observée dans le cas des alliages précédents, que l'on peut associer à la transformation $\alpha' \rightarrow \gamma_{Fe}$; de plus, l'amplitude de cette transformation diminue en fonction de l'addition croissante de manganèse. Lors du refroidissement, on remarque vers 230°C qu'il se produit une expansion dans le cas des alliages Fe - 12 Mn et Fe - 13,5 Mn, dont l'amplitude diminue avec la teneur en soluté ; cette expansion est essentiellement liée à la transformation inverse $\gamma_{Fe} \rightarrow \alpha'$; cependant, un second cycle dilatométrique effectué sur le même échantillon conduit à une courbe ayant la même allure que celle enregistrée lors du premier cycle ; par suite, la phase ε continue toujours de se former au refroidissement. Ainsi l'expansion observée à partir de 230°C résulte en fait de deux phénomènes d'effets contraires :

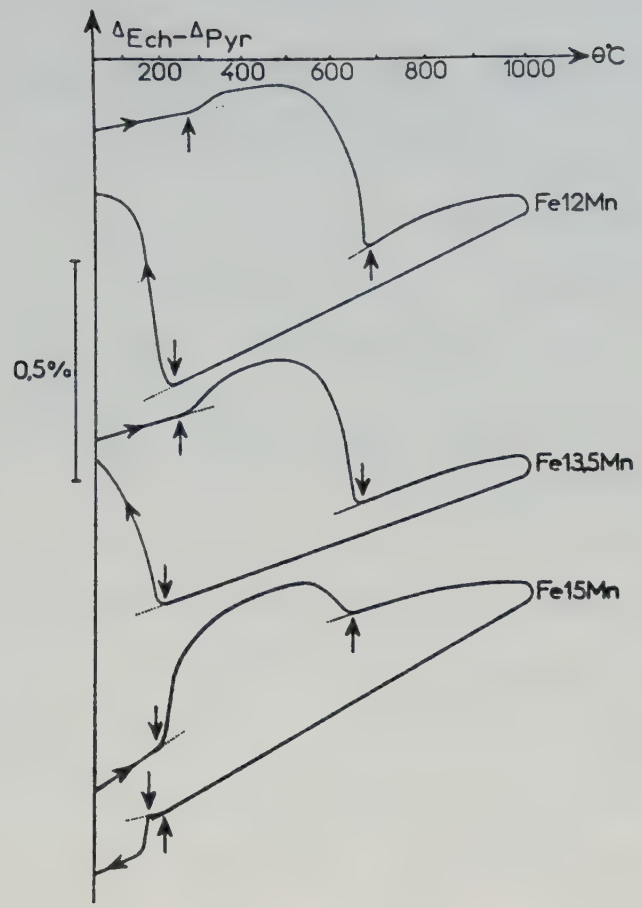


Fig. 57 : Courbes dilatométriques obtenues sur des alliages de teneur en manganèse comprise entre 12 et 15 % pds.

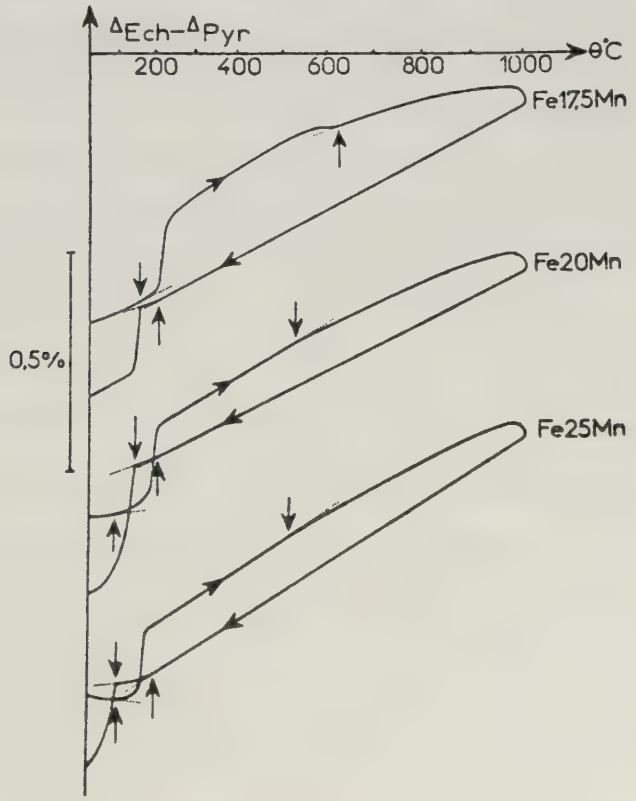


Fig. 58 : Courbes dilatométriques obtenues sur des alliages de teneur en manganèse comprise entre 17,5 et 25 % pds.

- expansion importante due à la transformation $\gamma_{Fe} \rightarrow \alpha'$
- contraction, d'amplitude plus faible que la précédente, due à la transformation $\gamma_{Fe} \rightarrow \varepsilon$

Par contre, au sein de l'alliage Fe - 15 Mn, on observe lors du refroidissement, une contraction sensible de l'échantillon vers 165°C. Ceci est dû au fait que, pour cette composition, la transformation $\gamma_{Fe} \rightarrow \varepsilon$ devient prépondérante par rapport à la transformation $\gamma_{Fe} \rightarrow \alpha'$ qui se produit simultanément. Par ailleurs, on remarque un léger changement de pente survenant vers 200°C dont on verra la signification ultérieurement.

Sur la figure 58, sont représentés les cycles dilatométriques correspondant à des échantillons de teneur en manganèse respectivement égale à 17,5 - 20 et 25 %. Au chauffage, on note une expansion dont l'amplitude est sensiblement la même dans les trois cas, tandis que la température traduisant la fin de ce phénomène diminue légèrement lorsque la teneur en manganèse augmente. Après cette transformation, on n'observe plus qu'un léger changement de pente que l'on peut associer, compte tenu des résultats de l'étude radiocristallographique, à la transformation $\alpha' \rightarrow \gamma_{Fe}$. Au refroidissement, on observe la même contraction que dans le cas de l'alliage Fe - 15 Mn, mais son amplitude est plus importante ; de plus, cette transformation débute à partir d'une température qui décroît lorsque la teneur en manganèse augmente. En outre on remarque,toujours vers 200°C, l'existence d'un changement de pente (légèrement plus marqué ici) comme dans le cas de l'alliage contenant 15 % de manganèse.

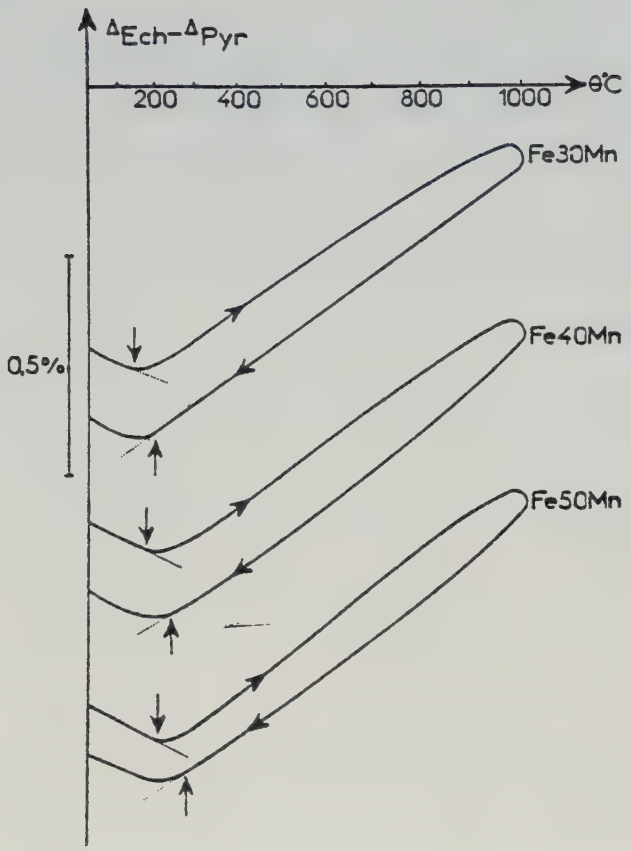


Fig. 59 : Courbes dilatométriques obtenues sur des alliages de teneur en manganèse comprise entre 30 et 50 % pds.

c) Alliages contenant de 30 à 50 % Mn

La figure 59 montre, à titre d'exemple, le comportement dilatométrique de trois alliages plus chargés, soit : 30, 40 et 50 % Mn. Pour chacune des courbes représentées, on constate qu'il se produit un net changement de pente, tant au chauffage qu'au refroidissement, et ce avec une légère hystérèse ; le tableau XII rassemble les différentes températures caractérisant ce phénomène.

TABLEAU XII

Teneur en manganèse %	30	35	40	45	50
Θ Début du phénomène au chauffage (°C)	145	160	175	190	210
Θ Début du phénomène au refroidissement (°C)	200	215	235	255	270

Pour de telles teneurs, l'étude radiocristallographique n'a mis en évidence, à température ambiante, que la seule phase γ_{Fe}. De plus, le diagramme d'équilibre fer-manganèse montre que cette phase est stable quelle que soit la température (jusqu'au solidus). Par ailleurs, un second cycle dilatométrique effectué sur ces mêmes échantillons conduit à observer un comportement identique à celui du premier cycle. Pour ces diverses raisons, il n'est donc pas possible d'attribuer cette modification de pente à une transformation structurale. Nous serons donc amené à entreprendre une étude du comportement magnétique de ces alliages pour tenter d'expliciter ce phénomène.

III - 2 - 3 - Mesures magnétiques

Nous avons entrepris une étude du comportement magnétique des alliages fer-manganèse riches en fer par deux méthodes :

- l'une, thermomagnétométrie, en vue de connaître la nature du magnétisme des différentes phases rencontrées (ferro ou paramagnétisme),
- l'autre, par mesure de susceptibilité magnétique afin de déceler la présence éventuelle d'une modification plus fine de l'état magnétique.

a) Etude thermomagnétométrique

Cette étude a été entreprise sur des mélanges pulvérulents tassés dans des tubes de silice non scellés, et traités sous atmosphère d'hydrogène "U". Les différents cycles ont été conduits jusqu'à 1000°C avec une vitesse de chauffage et de refroidissement égale à 300°C/h .

A titre de référence, nous avons reporté sur la figure 60 les courbes enregistrées au cours de deux cycles successifs effectués sur un échantillon de fer pur. Au chauffage, lors du premier cycle, on constate vers 220°C une légère diminution de l'intensité d'aimantation, s'achevant vers 350°C ; dans cet intervalle de températures,on observe par dilatométrie et par thermogravimétrie qu'intervient la réduction de l'oxyde de fer ($Fe_3 O_4$) ; la diminution apparente de l'intensité d'aimantation I, que l'on observe, est donc due en fait à la perte de masse résultant de la réduction de cet oxyde (puisque le principe de l'appareil utilisé est

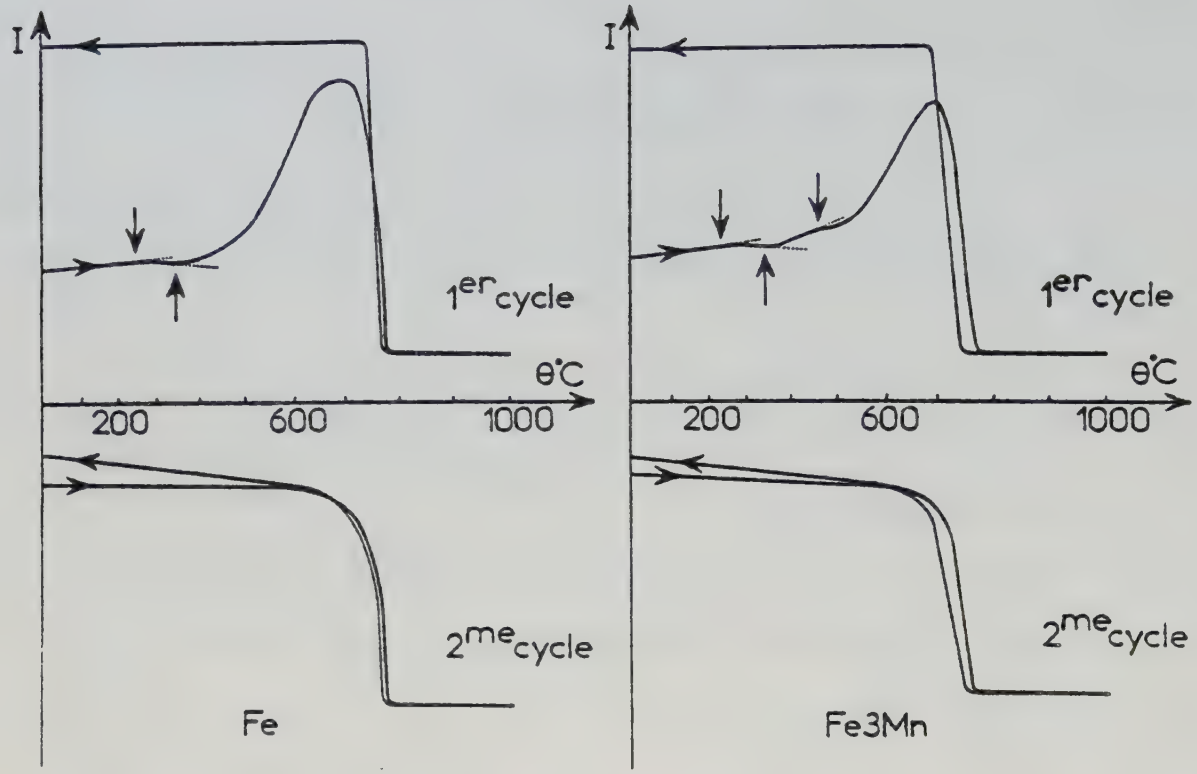


Fig. 60 : Courbes thermomagnétométriques enregistrées au cours de deux cycles successifs effectués sur le fer pur et le mélange Fe- 3 Mn.

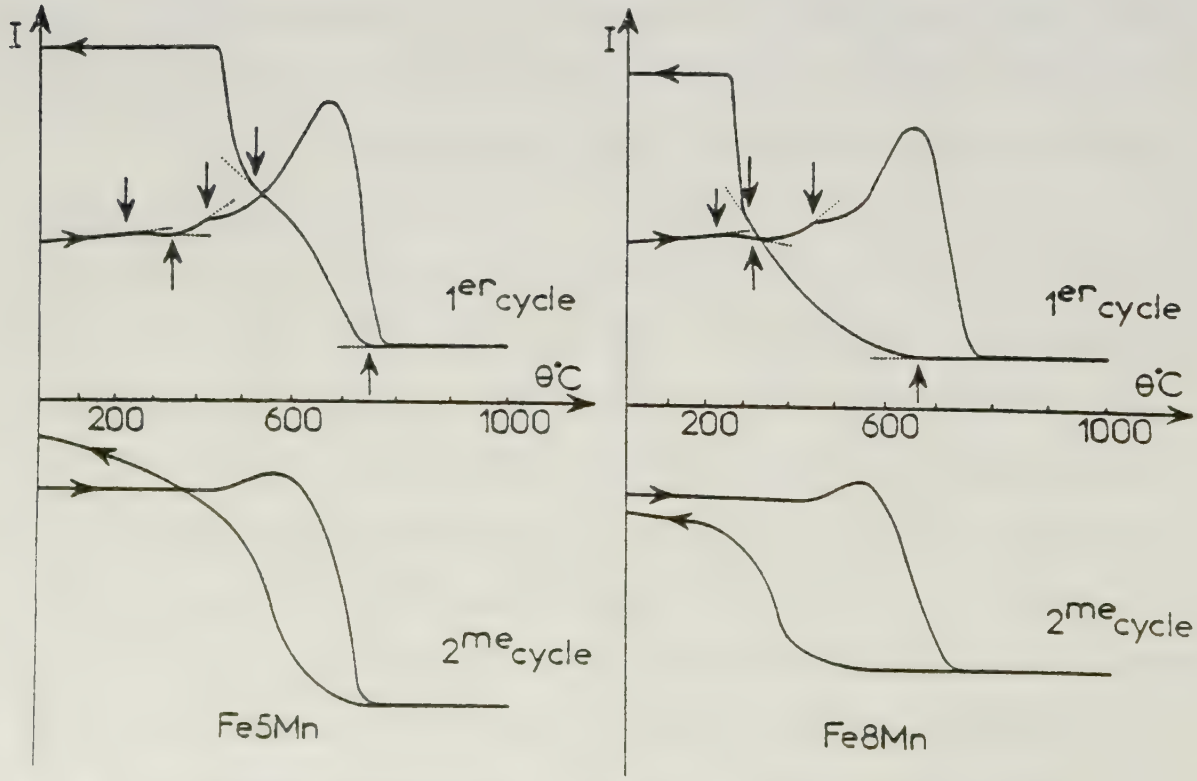


Fig. 61 : Courbes thermomagnétométriques enregistrées au cours de deux cycles successifs effectués sur les mélange Fe- 5 Mn et Fe- 8 Mn.

basé sur une balance). Au-delà de 350°C, on observe une augmentation notable de l'intensité d'aimantation I, laquelle correspond à l'augmentation du volume des domaines magnétiques en raison de la formation des ponts entre granules - par suite de la disparition de la couche d'oxyde ($Fe_3 O_4$) qui formait antérieurement barrière de diffusion.

On note ensuite la brutale diminution de I vers 770°C qui traduit la transformation magnétique au sein du fer α, soit : $\alpha_{ferro} \rightarrow \alpha_{para}$. Aucune modification ne se manifeste au-delà de cette température. Au refroidissement, intervient la transformation inverse $\alpha_{para} \rightarrow \alpha_{ferro}$, avec une très faible hystérèse. Lors des second et troisième cycles (qui sont similaires), on n'observe plus que le point de Curie, tant au chauffage qu'au refroidissement ; ceci montre qu'à l'issue du premier cycle, les phénomènes associés au frittage ne sont plus décelables par la méthode mise en oeuvre.

Sur cette même figure 60, ont été également reportés les cycles thermomagnétométriques effectués sur l'alliage Fe - 3 Mn. Lors du chauffage du premier cycle, on observe toujours entre 220 et 350°C l'effet de la perte de masse correspondant à la réduction de $Fe_3 O_4$. Au-delà de 350°C, on constate encore l'augmentation de l'intensité d'aimantation attribuable à la croissance des domaines magnétiques, lors du frittage des granules de fer ; toutefois, un ralentissement de ce phénomène est alors observé : il correspond, d'une part à la diffusion du manganèse à la superficie des granules de fer qui perturbe le processus de formation de ponts entre granules de fer et de ce fait l'augmentation des

domaines magnétiques : un comportement similaire a été précédemment observé par dilatométrie, d'autre part il correspond à la diffusion de manganèse au sein du fer et donc, à la formation d'une quantité non négligeable de solutions solides Fe - Mn paramagnétiques. Puis, ces phénomènes s'étant produits, on constate à nouveau la croissance des domaines magnétiques entre granules de fer ; toutefois, l'amplitude de ce processus est diminuée par rapport à ce qui a été constaté dans le cas du fer pur : d'une part, à cause de l'existence de solutions solides Fe - Mn paramagnétiques et, d'autre part enraison de la teneur inférieure en fer. Ensuite, on observe une chute de l'intensité d'aimantation plus étalée que pour le fer pur : ce fait correspond au franchissement du point de Curie d'une part du fer pur, d'autre part des différentes solutions solides Fe - Mn moins riches en soluté et donc ferromagnétiques qui résultent de la diffusion du manganèse dans le fer. En outre, lors du refroidissement, la transformation inverse : para → ferro est légèrement moins étalée à cause de l'homogénéisation qui est intervenue aux températures supérieures ; l'hystérèse constatée est sensiblement plus grande que dans le cas du fer pur.

Lors des cycles suivants, les phénomènes associés au frittage ne sont plus visibles ; de plus, on constate, d'une part la diminution du point de Curie de l'alliage, d'autre part un étalement moindre de la transformation entre le second et le troisième cycle ; ceci traduit l'amélioration de l'homogénéisation de l'alliage entre ces cycles ; un quatriè-

me cycle complémentaire montre que celle-ci est satisfaisante dès le troisième cycle.

Sur la figure 61, sont reportés les cycles correspondant aux alliages Fe - 5 Mn et Fe - 8 Mn. Dans les deux cas on observe, lors du chauffage du premier cycle, un comportement identique à celui rencontré pour le mélange Fe - 3 Mn ; cependant, l'amplitude de l'augmentation de I diminue en fonction de la teneur croissante en manganèse. En outre, la chute de l'intensité d'aimantation traduisant la transformation de Curie est de plus en plus étalée au fur et à mesure que la teneur en manganèse croît. Au refroidissement, on note un étalement notable de la transformation magnétique : ce comportement correspond à deux séries de transformations structurales liées à la teneur en manganèse, soit :

$$\underset{\text{(para)}}{\gamma_{Fe}} \rightarrow \underset{\text{(ferro)}}{\alpha_{riche}} \quad \text{ou} \quad \underset{\text{(para)}}{\gamma_{Fe}} \rightarrow \underset{\text{(ferro)}}{\alpha_{pauvre}}$$

en effet, à l'issue du chauffage à 1000°C du mélange Fe - Mn, l'homogénéisation n'est pas encore réalisée. Au cours du second cycle on observe, pendant le chauffage, une augmentation de l'intensité d'aimantation que l'on peut attribuer à la croissance des domaines magnétiques au sein des lattes de martensite. Par ailleurs, on constate que la chute de I (lors de la transformation magnétique de l'alliage) est nettement déplacée vers les basses températures, ce qui traduit la diminution de la quantité de fer pur présent. Pendant le refroidissement, on note une transformation continue mettant en évidence l'homogénéisation progressive de l'alliage, laquelle

est pratiquement achevée à l'issue du 3° cycle, comme le montrent des cycles complémentaires.

La figure 62 représente les cycles thermomagnétométriques enregistrés à partir des mélanges Fe - 10 Mn et Fe - 12 Mn. Lors du premier cycle, au chauffage, on note les mêmes phénomènes que ceux décrits précédemment ; cependant, l'amplitude de l'augmentation de l'intensité d'aimantation I décroît encore et on constate aussi la présence de fer résiduel puisque la fin de la transformation magnétique se situe vers 770°C. Au refroidissement, on observe des changements de pente successifs que l'on peut attribuer aux transformations successives des solutions solides précédemment formées ; toutefois, la variation la plus importante de I se manifeste aux basses températures. Lors du second cycle, on note toujours une augmentation de l'intensité d'aimantation I attribuable, ici aussi, au réarrangement de l'orientation des domaines magnétiques dans les lattes de martensite α'. Dans les deux alliages, on remarque que la chute de l'intensité d'aimantation au chauffage (point de Curie) devient plus étalée lors des seconds cycles ; ceci traduit l'existence de solutions solides de teneurs variables entraînant une décroissance moins brutale de I ; le refroidissement ultérieur ne montre plus qu'une transformation continue et étalée, avec une hystérèse très importante. Un troisième cycle effectué sur les deux alliages révèle que l'étalement de la transformation magnétique ne diminue que légèrement.

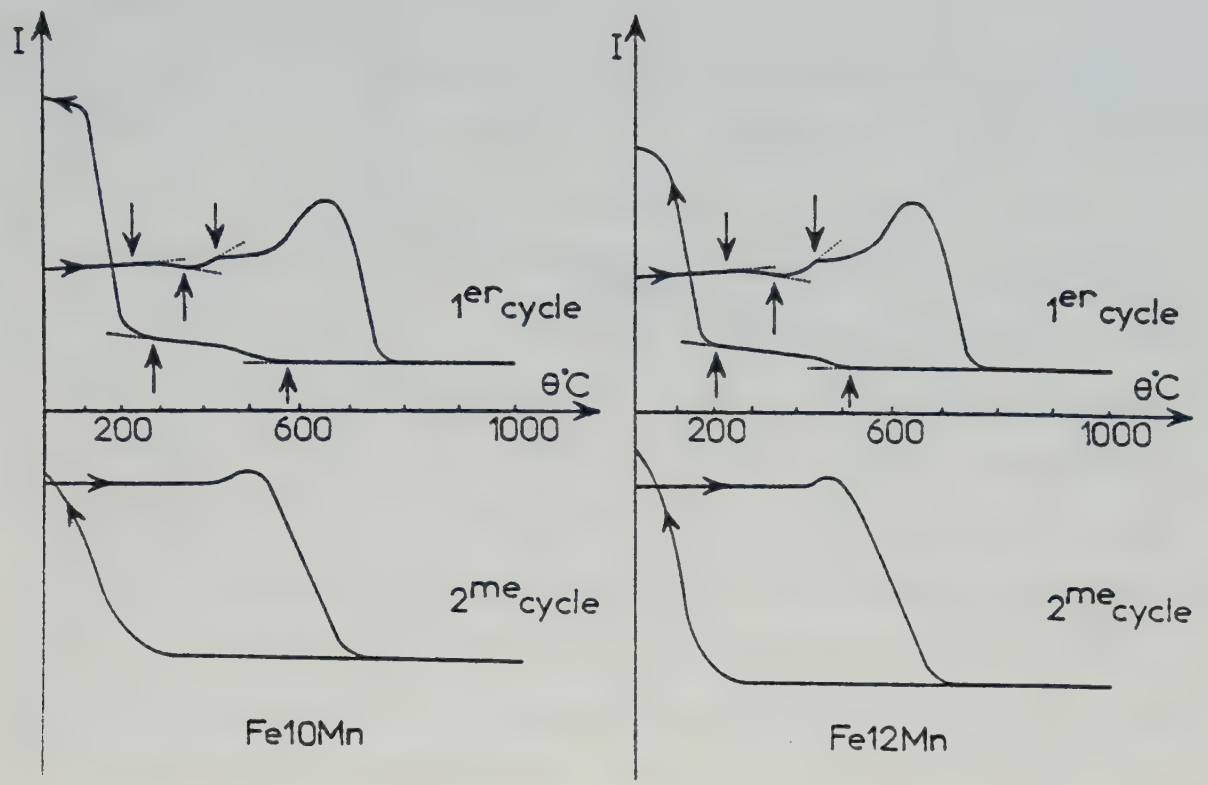


Fig. 62 : Courbes thermomagnétométriques enregistrées au cours de deux cycles successifs effectués sur les mélanges Fe- 10 Mn et Fe- 12 Mn.

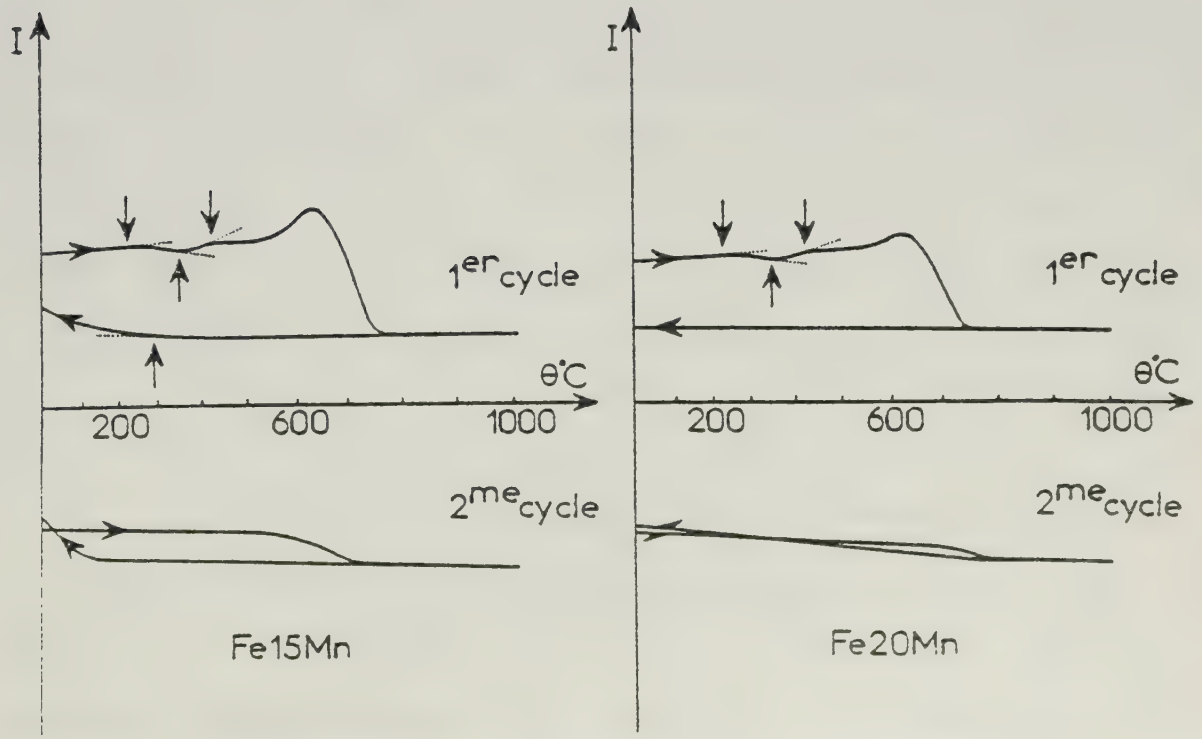


Fig. 63 : Courbes thermomagnétométriques enregistrées au cours de deux cycles successifs effectués sur les mélanges Fe- 15 Mn et Fe- 20 Mn.

Sur la figure 63, ont été représentés les cycles obtenus à partir des mélanges Fe - 15 Mn et Fe - 20 Mn. Lors d'un premier cycle (au chauffage), le comportement des deux alliages est analogue à celui observé dans les cas précédents. Cependant, au refroidissement, on ne note une transformation partielle que dans le cas de l'alliage Fe - 15 Mn (correspondant à une transformation $\gamma_{Fe} \rightarrow \alpha'$) ; au second cycle la diminution de I reste étalée et d'amplitude très faible. Dans le cas du mélange contenant 20 % Mn, les cycles ultérieurs ne traduisent pas d'évolution décelable ; en effet, l'étude radiocristallographique de cet alliage a montré qu'à température ambiante, il existe de façon prépondérante une phase martensitique ε et, de façon moindre, à la fois de l'austénite résiduelle γ_{Fe} et de la martensite α'. Nous pouvons donc conclure que la martensite ε est de type paramagnétique, comme cela a été observé auparavant (37).

Des études complémentaires, effectuées sur des mélanges pulvérulents contenant plus de 20 % Mn, n'ont pas permis de déceler, à partir du second cycle, de transformation magnétique significative. Nous avons donc été conduit à compléter l'étude par des mesures plus précises de susceptibilité magnétique.

b) Mesures de susceptibilité magnétique

Afin de tenter d'expliquer le comportement observé par dilatométrie, en ce qui concerne par exemple l'échantillon contenant 30 % Mn (inversion de la pente de la courbe vers 170°C), qui reste austénitique quelle que soit la température, nous avons suivi l'évolution qualitative de la

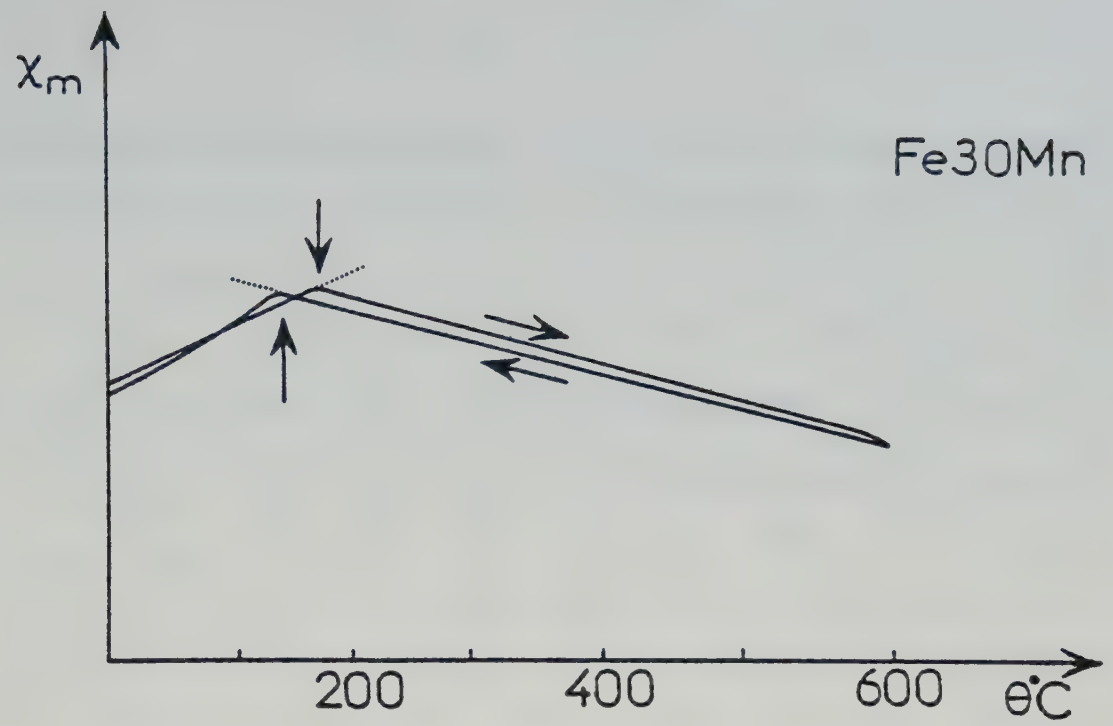


Fig. 64 : Evolution de la susceptibilité magnétique χ_m en fonction de la température pour l'alliage Fe30Mn.

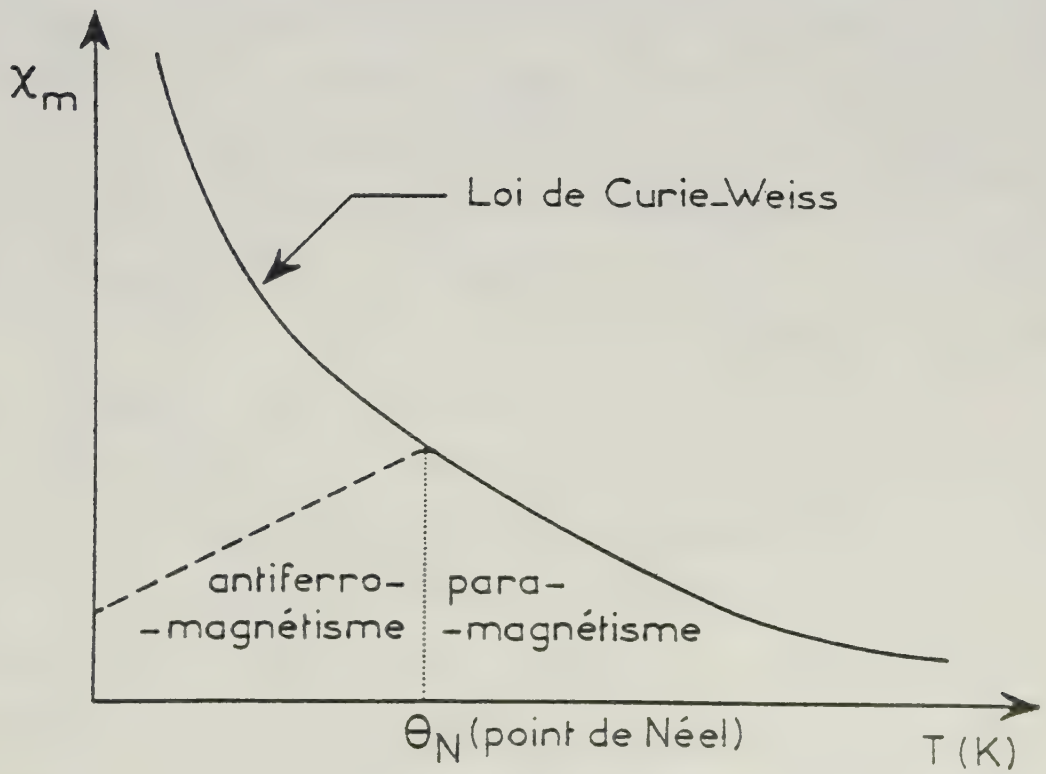


Fig. 65 : Variation de la susceptibilité magnétique χ_m dans le cas des matériaux paramagnétiques (loi de Curie-Weiss) et antiferromagnétiques.

susceptibilité magnétique χ_m en fonction de la température lors d'un cycle thermique (de température maximale égale à 600°C), à la vitesse de 1000°C/h. La figure 64 montre une telle évolution :

- on constate d'abord, au chauffage, une augmentation de la susceptibilité magnétique χ_m en fonction de la température,
- puis vers 170°C, on note une inversion du sens de variation de χ_m,
- lors du refroidissement, ce même phénomène se produit pour une température voisine de 140°C.

Un tel comportement est caractéristique de l'existence d'un point de NEEL pour lequel la susceptibilité passe par un maximum. En effet, certains matériaux sont paramagnétiques à haute température mais ne suivent pas la loi de CURIE-WEISS à basse température (voir schéma de la figure 65) : ils sont alors antiferromagnétiques ; c'est en particulier le cas de dérivés du manganèse tels que : MnO, MnSe, MnTe, MnF_2 et MnS (38).

Dans un matériau antiferromagnétique, il existe des domaines magnétiques séparés par des parois de BLOCH ; à l'intérieur de chaque domaine, le moment magnétique total est nul en l'absence de champ magnétique extérieur, contrairement à ce qui est observé au sein des domaines ferromagnétiques ; un tel domaine est ordonné du point de vue magnétique. La figure 66 montre l'arrangement des spins, respectivement au sein des domaines ferromagnétiques ou antiferromagnétiques. Durant le chauffage de l'échantillon, l'agita-

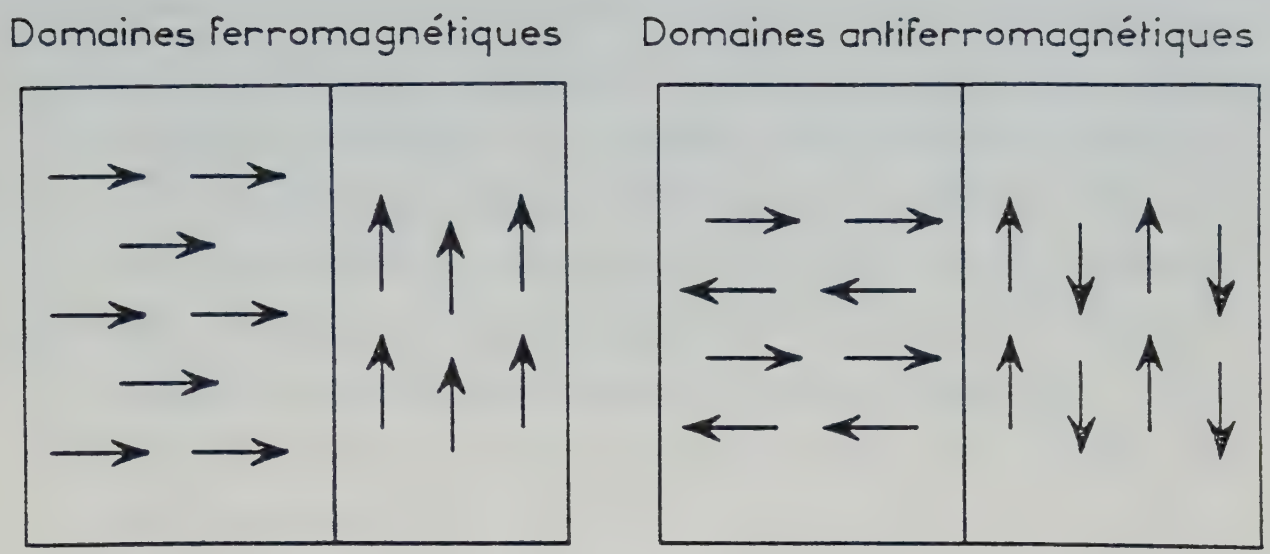


Fig. 66 : Arrangement des spins au sein des domaines ferromagnétiques et antiferromagnétiques.

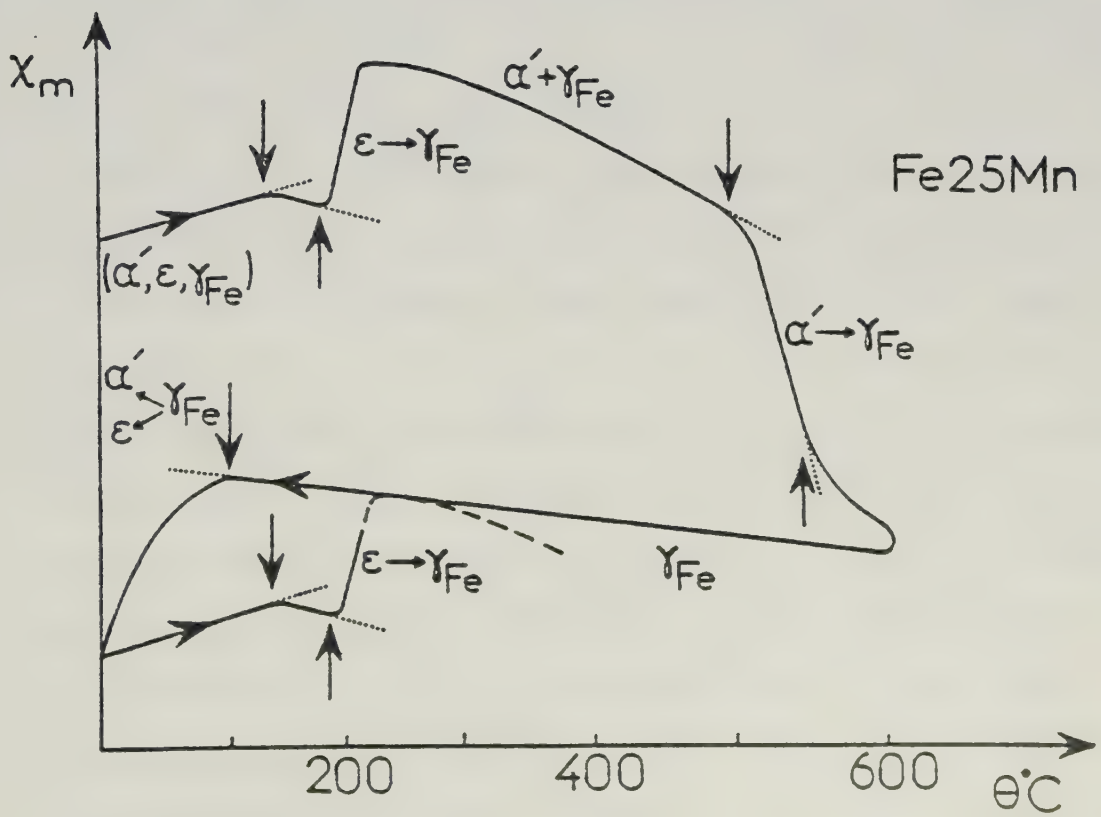


Fig. 67 : Evolution de la susceptibilité mangétique χ_m en fonction de la température pour l'alliage Fe25Mn.

tion thermique va perturber progressivement l'ordre magnétique : de ce fait, les forces magnétocristallines ont de plus en plus de difficulté à maintenir, d'une part le parallèlisme, d'autre part l'antiparallèlisme des spins au sein de chaque domaine magnétique. Au point de NEEL, l'agitation thermique peut vaincre l'action des forces magnétocristallines ; les spins prennent alors des orientations aléatoires au sein de chaque domaine et le matériau devient paramagnétique. Chaque état magnétique (état ordonné et état désordonné) est caractérisé par un coefficient de dilatation différent, ce qui explique l'anomalie dilatométrique observée vers 170°C sur la courbe de la figure 59 ; un tel comportement est observé avec les alliages Fe - Mn de structure austénitique à température ambiante, qui contiennent de 30 à 50 % de manganèse.

Par ailleurs, la figure 67 représente l'évolution qualitative de la susceptibilité magnétique en fonction de la température enregistrée dans le cas de l'alliage Fe - 25 Mn; l'étude radiocristallographique a montré la coexistence, à température ambiante, de trois phases au sein d'un tel alliage : α', ε et γ_{Fe}. Sur cette figure, on constate également au chauffage l'existence d'un point de NEEL assez marqué vers 130°C ; puis vers 180°C, on note une augmentation importante de la susceptibilité magnétique χ_m : celle-ci correspond à la transformation $\varepsilon \rightarrow \gamma_{Fe}$ observée précédemment par dilatométrie. Au-delà de 220°C, on observe une décroissance de χ_m que l'on peut attribuer à la diminution résultant de la loi de CURIE-WEISS suivie par l'austénite

paramagnétique ; toutefois au chauffage, une faible proportion de phase α' demeure présente jusqu'à 500°C. A partir de cette température, on remarque une chute notable de la susceptibilité magnétique s'achevant vers 550°C ; ceci peut être attribué à la transformation $\alpha'_{ferro} \rightarrow \gamma_{para}$ observée, par ailleurs, pour une température voisine sur la courbe dilatométrique correspondant à cet alliage (fig. 58). Au-delà de 550°C, on observe à nouveau la loi de CURIE-WEISS suivie par l'austénite.

Lors du refroidissement, on observe d'abord une légère augmentation de χ_m caractérisant l'existence de la seule phase austénitique γ_{Fe} ; puis vers 100°C, il se produit une diminution de χ_m qui résulte de trois phénomènes :

- transformations $\gamma_{Fe} \rightarrow \varepsilon$ et $\gamma_{Fe} \rightarrow \alpha'$, comme précédemment observé par dilatométrie,
- point de NEEL de l'austénite : en effet, un second chauffage entrepris sur le même échantillon révèle encore la présence de cette anomalie qui a donc dû se superposer lors du refroidissement précédent aux deux phénomènes ci-dessus.

Cette étude qualitative de l'évolution de la susceptibilité magnétique en fonction de la température au sein de l'alliage Fe - 25 Mn a essentiellement permis de mettre en évidence les points suivants :

- existence d'un point de NEEL vers 130°C au chauffage, moins marqué que dans le cas de l'alliage contenant 30 % Mn, car la proportion d'austénite est moins importante dans le cas de cette teneur en soluté,

- la phase martensitique ε est paramagnétique et elle possède une susceptibilité magnétique nettement inférieure à celle de l'austénite au voisinage de la transformation $\varepsilon \rightarrow \gamma_{Fe}$,
- la transformation $\alpha'_{ferro} \rightarrow \gamma_{para}$ se produit à partir de 500°C ; toutefois, la variation de χ_m associée à cette transformation ne traduit pas la réelle proportion de cette phase α' : en effet, les études radiocristallographique et dilatométrique ont montré que la quantité de α' était relativement limitée alors que les susceptibilités magnétiques respectives des phases ferro- et paramagnétique sont assez différentes, d'où l'importance de l'anomalie observée par mesure de susceptibilité magnétique (80).

III - 2 - 4 - Etude micrographique

Afin de préciser les morphologies des différentes phases présentes à la température ambiante, nous avons entrepris une étude micrographique sur des alliages fer-manganèse de teneur comprise entre 0 et 50 % Mn. Les agglomérés, élaborés à partir des différents mélanges pulvérulents, ont été traités 24 h à 1200°C puis refroidis à la vitesse de 300°C/h. Au terme de ce traitement, les échantillons ont été découpés puis polis ; ils ont été attaqués chimiquement comme précédemment indiqué. L'examen à coeur de la morphologie des échantillons conduit à distinguer trois types de structures :

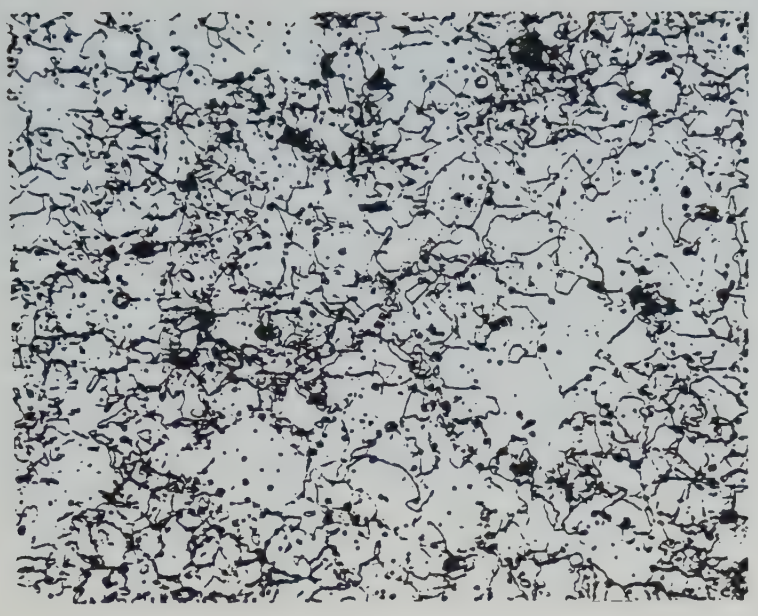


Fig. 68 : Fe 3 Mn traité 24 h à 1200°C, refroidissement 300°C/h (x 200).

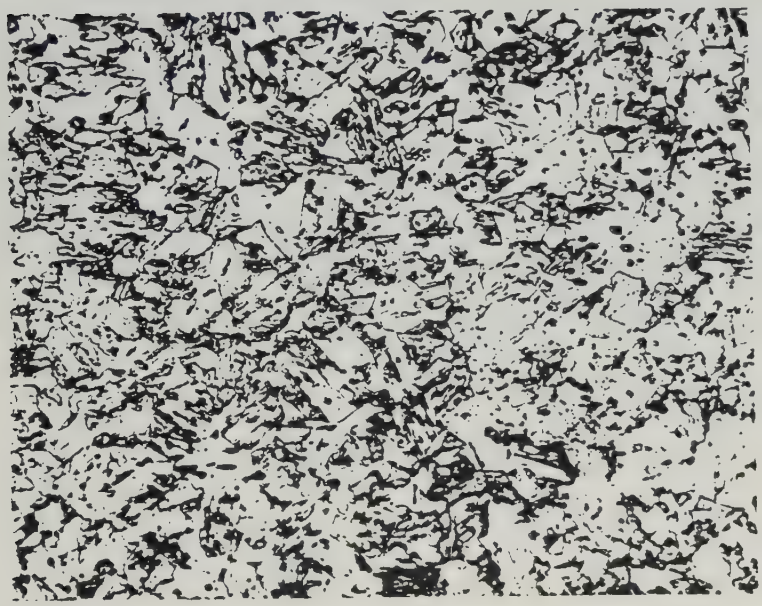


Fig. 69 : Fe 8 Mn traité 24 h à 1200°C, refroidissement 300°C/h (x 200)

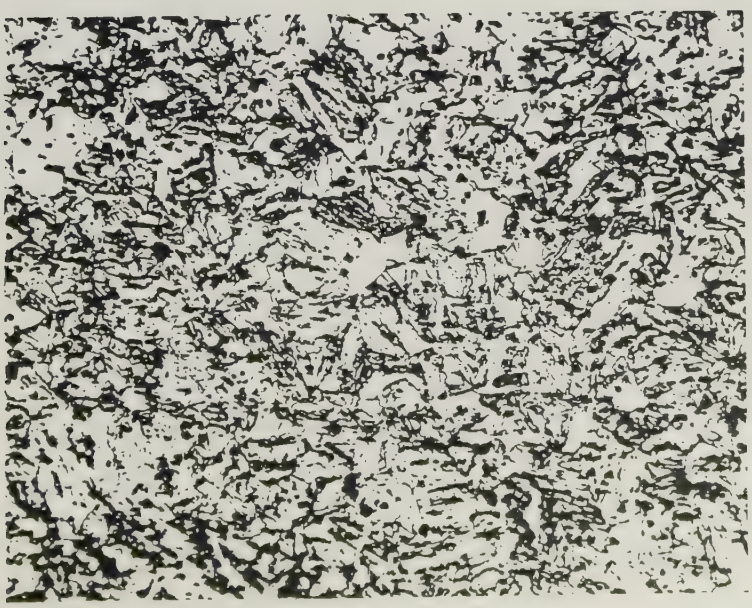


Fig. 7C : Fe 10 Mn traité 24 h à 1200°C, refroidissement 300°C/h (x 200).

a) Structure ferritique

La figure 68 représente, à titre d'exemple, la morphologie de l'alliage Fe - 3 Mn ; une telle morphologie est également observée pour tous les alliages de teneur inférieure ou égale à 5 % de soluté. Sur cette figure, on observe une structure ferritique α_{Fe} dont les contours des grains sont assez tourmentés, morphologie qui est caractéristique d'une structure héritée d'une phase austénitique existant à température plus élevée. On note également l'existence d'une légère porosité.

b) Structure martensitique

Les figures 69, 70 et 71 montrent la morphologie des alliages contenant respectivement 8, 10 et 12 % Mn. D'après l'étude radiocristallographique précédente, de tels alliages possèdent, à température ambiante, une structure de symétrie cubique centrée. Dans le cas de l'alliage contenant 8 % Mn (fig. 69) on observe, d'une part des zones où il existe des reliefs assez marqués (structure martensitique α'), et d'autre part des zones qui au contraire sont beaucoup moins perturbées (structure ferritique α_{Fe}) ; ces deux phases ayant la même symétrie cristalline ne conduisent qu'à un seul type de raies de diffraction des rayons X. Au sein des alliages Fe - 10 Mn et Fe - 12 Mn (figs. 70 et 71) on observe, à grossissement identique, une morphologie analogue à celle de l'alliage Fe - 8 Mn dans laquelle la structure martensitique prédomine de plus en plus ; ceci est en accord avec l'étude radiocristallographique qui ne montre l'existence

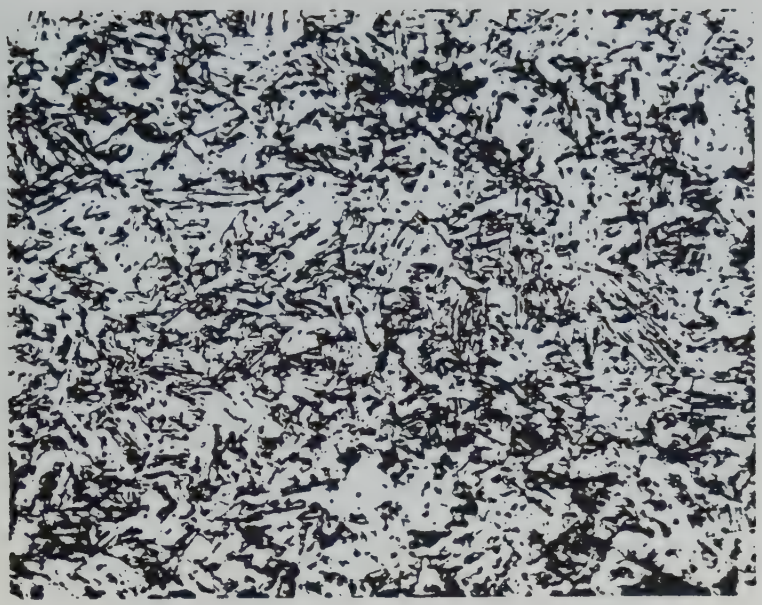


Fig. 71 : Fe 12 Mn traité 24 h à 1200°C, refroidissement 300°C/h (x 200).

Fig. 72 : Fe 15 Mn traité 24 h à 1200°C, refroidissement 300°C/h (x 500).

Fig. 73 : Fe 15 Mn traité 24 h à 1200°C, refroidissement 300°C/h (x 750).

que d'une structure de symétrie cubique centrée.

A grossissement égal (x 500), on observerait dans le cas de l'alliage Fe - 15 Mn une morphologie identique à celle de l'alliage Fe - 12 Mn (fig. 72). Au grossissement (x 750), on met en évidence, dans cet alliage, des orientations préférentielles mieux définies des lattes de martensite (fig. 73). Cependant, l'étude radiocristallographique a montré que, dans cet alliage Fe - 15 Mn, doivent coexister trois types de structures (α', ε et γ_{Fe}) qu'il est en fait impossible de distinguer par voie micrographique.

Sur la figure 74, est représentée la morphologie de l'alliage contenant 25 % Mn. On peut remarquer que cette morphologie n'est pas de type aciculaire ; toutefois, elle présente un aspect très différent de celui caractérisant la martensite en lattes observée pour l'alliage à 12 % Mn. MUKHERJEE et KUMAR (37) considèrent que "cette morphologie est du type Widmannstätten" ; en fait les plages de ε ont plutôt la forme de bandes régulièrement distribuées. Par ailleurs, nous avons mis en évidence, par diffraction des rayons X, qu'un tel alliage contenait à température ambiante trois phases distinctes α', γ_{Fe} et ε (cette dernière étant cependant prépondérante). Ceci montre que, l'évolution de la morphologie de la martensite, au sein du système fer-manganèse (en fonction de la teneur en soluté), est différente de celle observée dans le système fer-nickel. En effet, dans les alliages fer-nickel,la martensite présente une morphologie en lattes pour des teneurs en nickel comprises entre 10 et 28 % et une morphologie aciculaire (avec mid rib et fines macles) pour des teneurs supérieures (soit 30 < Ni < 34 %) (39),(40),(41),(42), [illegible], (44). Cette transition de morphologie est accompagnée

Fig. 74 : Fe 25 Mn traité 24 h à 1200°C, refroidissement 300°C/h (x 500).

Fig. 75 : Fe 40 Mn traité 24 h à 1200°C, refroidissement 300°C/h (x 200).

Fig. 76 : Fe 50 Mn traité 24 h à 1200°C, refroidissement 300°C/h (x 200).

d'un changement de la symétrie cristalline (C.C. → Q.C.).

Par contre, dans le système fer-manganèse la transition entre la martensite α' (seule phase de symétrie cubique centrée, présente pour des teneurs en manganèse comprises entre 5 et 12 % pds) et la martensite ε (phase majoritaire de symétrie hexagonale présente avec les phases α' et γ_{Fe} pour des teneurs en manganèse comprises entre 15 et 30 %pds), n'est pas aussi brutale que dans le cas des alliages fer-nickel. Toutefois, il existe dans le système fer-manganèse, une transition de morphologie (lattes → plaquettes) mais celle-ci ne se produit que lorsque l'addition de manganèse devient suffisante pour abaisser le point M_s au-dessous de la température critique pour laquelle la contrainte de maclage devient inférieure à celle de glissement. KRAUSS (39) a ainsi montré qu'il se formait d'une part, une martensite en "lattes" α' pour des teneurs en manganèse inférieures à 14,5 % et, d'autre part que l'on commençait à observer une martensite ε en "plaquettes" à compter d'une teneur de 13,9 % Mn et ceci jusqu'à une teneur maximale de 27 % Mn.

c - Structure austénitique

Les figures 75 et 76 traduisent la morphologie d'alliages plus chargés en manganèse (Fe - 40 Mn et Fe - 50 Mn), dont la structure est purement austénitique d'après l'étude radiocristallographique précédente. On constate, d'une part la présence de pores en quantité relativement importante, d'autre part l'existence de macles d'origine thermique caractéristiques d'une telle structure.

Fig. 77-a : Microfractographie d'un alliage Fe 3 Mn (x 1000).

Fig. 77-b : Microfractographie d'un alliage Fe 3 Mn (x 1500).

III - 2 - 5 - Etude microfractographique

Afin de préciser les modes de rupture des alliages fer-manganèse riches en fer, nous avons entrepris une étude par microscopie à balayage des surfaces de rupture de divers échantillons. Pour cela, des agglomérés mis en forme à partir de divers mélanges pulvérulents ont été traités 24 h à 1200°C, puis refroidis jusqu'à la température ambiante à la vitesse de 300°C/h ; ils ont ensuite été trempés à la température de l'azote liquide et cassés immédiatement après.

La figure 77-a met en évidence une rupture presque essentiellement du type intergranulaire fragile au sein de l'alliage Fe - 3 Mn dont la structure est ferritique ; on remarque que la taille des grains observés est sensiblement la même que celle mise en évidence par micrographie à température ambiante ; la porosité est essentiellement située aux joints des grains. Sur la figure 77-b, on note qu'il apparaît, à plus fort grossissement, des striations, lesquelles ont déjà été observées dans le cas de ce type de rupture (45). Une morphologie plus strictement intergranulaire fragile peut être décelée sur les figures 78 et 79-a correspondant respectivement à des alliages Fe - 5 Mn et Fe - 10 Mn, bien que ces deux alliages présentent une structure cristallographique différente : le premier étant principalement ferritique, le second étant essentiellement martensitique α' avec toutefois quelques plages ferritiques α_{Fe} ; de plus, la taille des grains ici observés pour Fe - 5 Mn est inférieure à celle des grains présents dans l'alliage Fe - 3 Mn, en accord avec les observations micrographiques. En outre, sur la figure 79-b, on peut mettre en évidence, à plus fort grossissement sur une plage ferritique α_{Fe}, l'existence de fissures intergranulaires dont l'origine

Fig. 78 : Microfractographie d'un alliage Fe 5 Mn (x 1000).

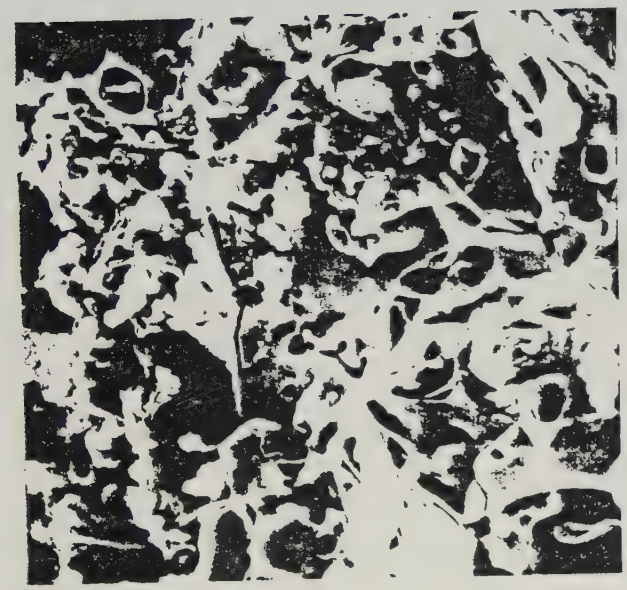


Fig. 79-a : Microfractographie d'un alliage Fe 10 Mn (x 1000).

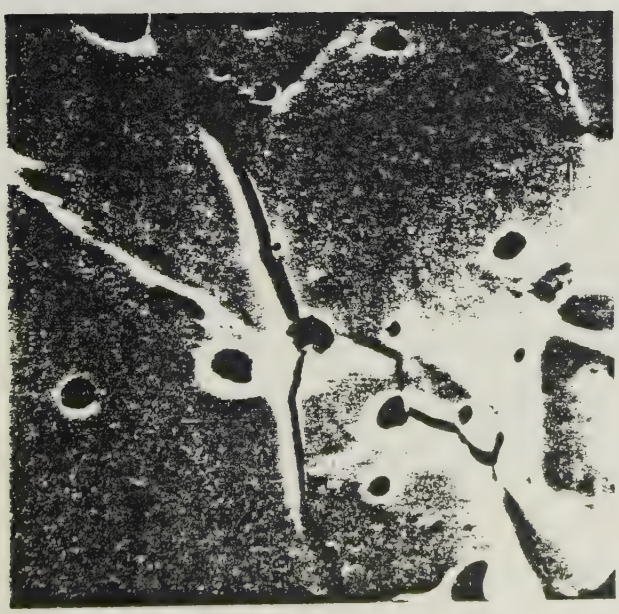


Fig. 79-b : Microfractographie d'un alliage Fe 10 Mn (x 1600).

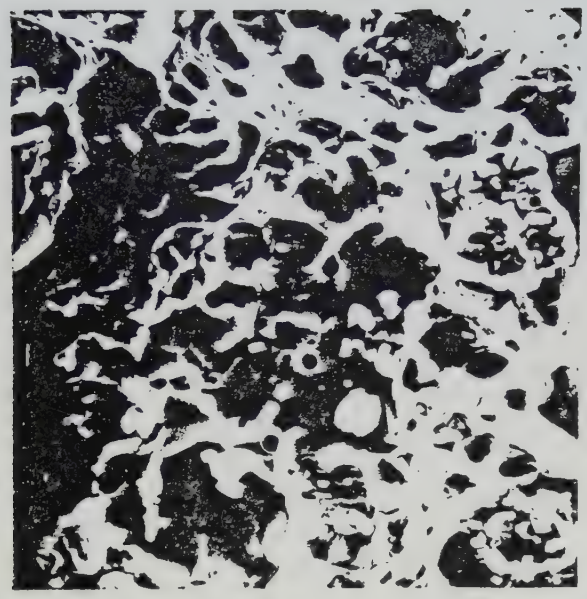


Fig. 80-a : Microfractographie d'un alliage Fe 25 Mn (x 1000).

Fig. 80-b : Microfractographie d'un alliage Fe 25 Mn (x 6000).

se situe sur des pores.

La figures 80-a montre la morphologie de la surface de rupture d'un alliage contenant 25 % Mn. On observe dans ce cas, une rupture mixte : à la fois fragile intergranulaire et ductile transgranulaire caractérisée par la présence de cupules ; ces deux modes de rupture doivent être dus à l'existence au sein d'un tel alliage, d'une part d'une structure austénitique γ_{Fe} et, d'autre part des structures martensitiques α' et ε comme le révèle l'analyse radiocristallographique.

La figure 80-b montre également la présence de striations au voisinage d'un pore ; ce phénomène a déjà été mis en évidence par OXLEY et CIZERON (45) : il a été attribué à une oxydation résultant de la présence d'oxygène résiduel au sein de l'atmosphère utilisée.

Enfin, les figures 81 et 82 représentent les morphologies des surfaces de rupture développées dans le cas des alliages Fe - 40 Mn et Fe - 50 Mn ; celles-ci sont caractéristiques de ruptures ductiles transgranulaires.

En conclusion, les structures ferritique et martensitique, mises en évidence par rayons X au sein des alliages, donnent lieu à des ruptures fragiles intergranulaires. Au contraire, la structure austénitique, conduit à une rupture ductile transgranulaire. Ainsi, l'alliage contenant 25 % Mn, qui présente une structure contenant les diverses phases (α', ε, γ_{Fe}),est caractérisé par un mode de rupture de type mixte : à la fois trans-et intergranulaire.

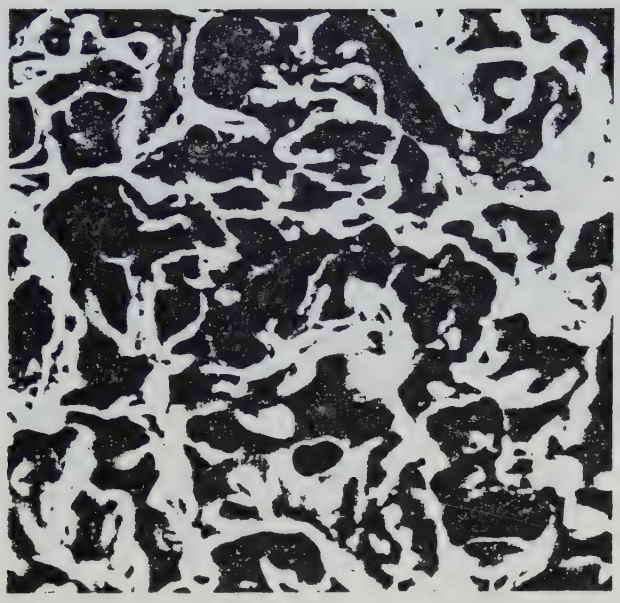


Fig. 81 : Microfractographie d'un alliage Fe 40 Mn (x 1000).

Fig. 82 : Microfractographie d'un alliage Fe 50 Mn (x 1000).

III - 2 - 6 - Confrontation avec le diagramme métastable Fe-Mn

Nous avons confronté l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus avec les évolutions prévues par le diagramme métastable précédemment proposé par HANSEN (17), en particulier au point de vue des domaines d'existence des deux phases martensitiques susceptibles de se former.

a) Résultats expérimentaux

Nous avons reporté sur la figure 83, les températures des transformations observées par dilatométrie : température de fin de transformation au chauffage, et température de début de transformation lors du refroidissement. Nous avons également reporté sur cette figure le diagramme métastable proposé par HANSEN (17) ainsi que les différents domaines d'existence des phases que nous avons mises en évidence, tant par micrographie que par diffraction des rayons X ou dilatométrie. Ainsi, nous pouvons constater que les points expérimentaux correspondant respectivement aux transformations $\gamma_{Fe} \rightarrow \alpha'$ ou $\alpha' \rightarrow \gamma_{Fe}$, sont situés légèrement au-dessus de ceux prévus par le diagramme métastable proposé par HANSEN. Au contraire, les courbes correspondant aux évolutions $\gamma_{Fe} \rightarrow \varepsilon$ ou $\varepsilon \rightarrow \gamma_{Fe}$ sont situées légèrement en-dessous de celles déduites de ce même diagramme.

b) Discussion

Dans les alliages fer-manganèse de teneur inférieure à 5 % Mn, refroidis jusqu'à température ambiante depuis 1200°C à la vitesse de 300°C/h, nous avons mis en évidence - par rayons X - l'existence d'une structure cubique centrée dont la morphologie est typiquement ferritique : soit α_{Fe} (à grains polygonaux).

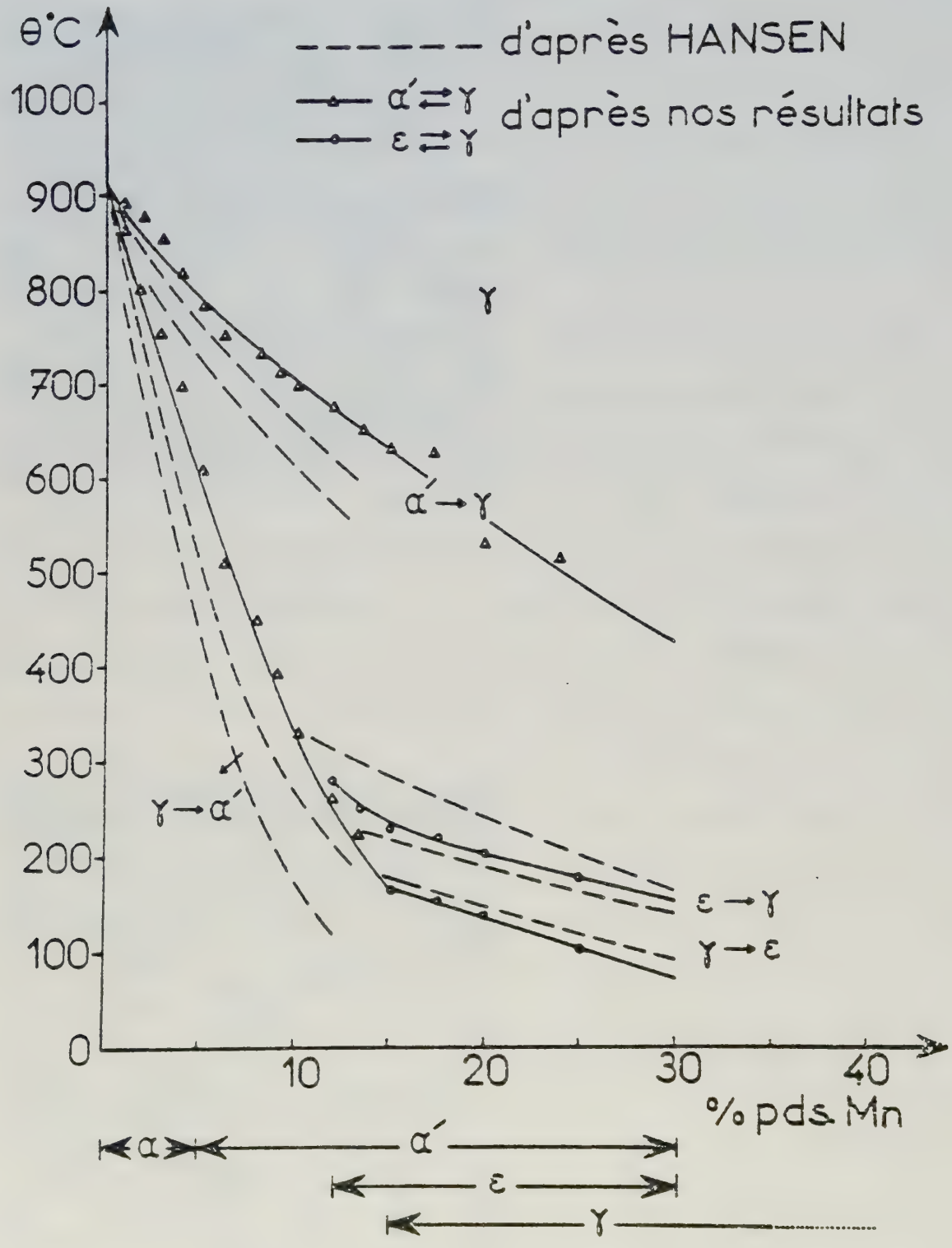


Fig. 83 : Diagramme métastable Fe-Mn d'après nos résultats expérimentaux et d'après HANSEN.

Entre 5 et 12 % Mn, les alliages présentent une structure également de symétrie cubique centrée, mais dont la morphologie est du type martensitique en lattes : soit α'. L'étude thermomagnétométrique a révélé que cette phase est ferromagnétique. On remarque donc, qu'entre 5 et 12 % Mn, la transformation $\gamma_{Fe} \rightarrow \alpha'$ paraît complète à température ambiante, l'analyse par rayons X ne révélant pas la présence d'autres phases. En outre, l'addition croissante de manganèse abaisse fortement la température de la transformation $\gamma_{Fe} \rightarrow \alpha'$ alors qu'elle exerce une influence plus faible (mais dans le même sens) sur la température de la transformation inverse $\alpha' \rightarrow \gamma_{Fe}$; l'hystérèse, entre ces deux transformations, augmente donc au fur et à mesure que la teneur en manganèse croît.

Dans le cas de l'alliage Fe - 12 Mn, de morphologie martensitique par micrographie optique, l'étude radiocristallographique n'a également mis en évidence que la seule phase cubique centrée α'. Cependant, l'étude dilatométrique montre que l'alliage est le siège d'une expansion à basse température (280°C) que nous avons attribué à la transformation $\varepsilon \rightarrow \gamma_{Fe}$: le domaine de formation de cette phase martensitique ε commence donc à partir de cette teneur en manganèse.

L'alliage Fe - 15 Mn présente une morphologie apparemment de nature purement martensitique, l'aspect de cette morphologie est semblable à celui de l'alliage Fe - 12 Mn. Par contre, la diffraction des rayons X montre la coexistence de trois phases à température ambiante : outre les phases martensitiques α' et ε déjà rencontrées, l'alliage renferme aussi de l'austénite résiduelle γ_{Fe}. La phase ε est de symétrie hexago-

nale et des mesures de susceptibilité magnétique ont montré que cette phase est paramagnétique.

Pour des teneurs en manganèse comprises entre 15 et 30 % Mn, on observe un comportement identique, à savoir : coexistence à température ambiante de deux phases martensitiques (la proportion de phase ε devenant de plus en plus prépondérante) et d'austénite résiduelle γ_{Fe}.

A partir de 30 % Mn, les alliages présentent, à température ambiante, une seule phase de structure cubique à faces centrées : γ_{Fe}. Des mesures de susceptibilité magnétique montrent l'existence, au sein d'une telle phase, d'une transition antiferromagnétique $\overset{\rightarrow}{\leftarrow}$ paramagnétique, caractérisée par une température de NEEL de l'ordre de 170°C pour l'alliage Fe - 30 Mn et qui croît légèrement jusqu'à 220°C lorsque la teneur en manganèse de l'austénite augmente jusqu'à 50 % Mn. L'existence de ces deux domaines de température où le comportement magnétique est différent (état ordonné, état désordonné à plus haute température) se traduit par des coefficients de dilatation thermique différents, donnant lieu à un très net changement de pente sur les courbes dilatométriques.

Dans le système fer-manganèse, il peut donc se former lors du refroidissement et dans un certain intervalle de concentration en soluté, deux types de phases martensitiques : α' et ε . La phase α' est similaire à la martensite que l'on peut observer dans les alliages fer-nickel ; par ailleurs, la phase ε se forme conjointement avec la phase α' lorsque l'on déforme, à basse température, les aciers inoxydables austénitiques (46), (47) et (48) ; cette martensite de symétrie hexagonale se forme aussi dans le cobalt pur (49) lors de la transition β (C.F.C.) → α(H.C.). Cette phase résulte d'un réarran-

gement du réseau hexagonal. LYSAK et NIKOLIN (50) ont défini les relations d'orientation existant entre l'austénite et cette phase martensitique pour les alliages fer-manganèse :

$$(111)_\gamma \;//\; (0001)_\varepsilon \quad \text{et} \quad (01\bar{1})_\gamma \;//\; (11\bar{2}0)_\varepsilon$$

$$[\,10\bar{1}\,]_\gamma \;//\; [\,2\bar{1}\bar{1}0\,]_\varepsilon$$

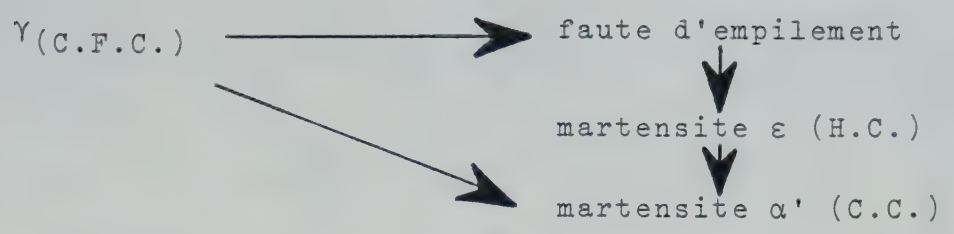
D'autre part, ces mêmes auteurs (51) ont également défini les relations d'orientation existant entre l'austénite et la martensite α' :

$$(111)_\gamma \;//\; (011)_{\alpha'} \quad \text{et} \quad [\,110\,]_\gamma \;//\; [\,111\,]_{\alpha'}$$

Ils ont également montré (51) que les plaquettes de martensite ε que l'on observe, sont en réalité des assemblages de plaquettes beaucoup plus fines, décalées les unes par rapport aux autres par des "marches" d'épaisseur inférieure à 1000 Å donnant lieu à un faible relief de surface. Sur la base de leur étude de ce relief, du cisaillement macroscopique et de l'orientation de la phase ε , ces auteurs ont suggéré que la transformation $\gamma_{Fe} \rightarrow \varepsilon$ suivait le même mécanisme de dislocation que dans le cobalt. BOGACHEV et Coll. (52) ont montré que la martensite ε au sein de l'alliage fer-manganèse pouvait être obtenue par une transformation isotherme de l'austénite γ_{Fe}, la cinétique de cette transformation dépendant de la température. YERSHOVA et Coll. (53) ont montré que la transformation martensitique $\gamma_{Fe} \rightarrow \varepsilon$ était favorisée par une déformation plastique ; cependant, au-delà d'un certain taux de déformation, c'est la transformation $\gamma_{Fe} \rightarrow \alpha'$ qui se produit alors ; en outre, la température à laquelle s'opère la déformation joue également un rôle important dans l'apparition de l'une ou l'autre des martensites.

D'autre part, nos résultats obtenus par diffraction des rayons X ont montré qu'au-dessous d'une teneur de 12 % pds Mn, seule la phase martensitique de symétrie cubique α' était présente alors que, pour des teneurs en manganèse comprises entre 12 et 30 % pds, il existait conjointement les deux types de martensites α' et ε ; ceci est dû au fait que dans les alliages fer-manganèse l'énergie de faute d'empilement décroît pour des teneurs en manganèse croissantes (54) et (55) ce qui entraîne la formation de la martensite de type ε.

Cependant, la nature exacte du mécanisme conduisant à la formation de la phase ε est encore l'objet de nombreuses contreverses. Certains auteurs (51), (56), (57) et (58) considèrent que cette martensite ε est une phase de transition métastable et que la martensite α' ne peut être formée qu'à partir de cette phase ε selon le schéma suivant : $\gamma_{Fe} \rightarrow \varepsilon \rightarrow \alpha'$ où les deux transformations se succèdent rapidement. Au contraire, d'autres auteurs (59) et (60) pensent que cette martensite ε n'est pas une phase transitoire dans la transition $\gamma_{Fe} \rightarrow \alpha'$; c'est ainsi que l'austénite γ_{Fe} peut évoluer en martensite α' ou en martensite ε ; cependant, dans ce dernier cas, cette phase ε peut évoluer ultérieurement en martensite α'. OTTE (61), reprenant les travaux de BINDER (62) et CINA (63), a suggéré que la phase ε s'initiait sur les fautes d'empilement au sein de l'austénite. De plus, WHITE et HONEYCOMBE (60) ont émis l'hypothèse qu'il devrait exister deux évolutions possibles de l'austénite suivant le schéma :



Fréquemment, ces deux modes de transformation ont lieu simultanément, indépendamment du fait que la phase ε puisse évoluer ou non en martensite α'.

En conclusion, d'après nos résultats expérimentaux qui montrent que la transformation $\gamma_{Fe} \rightarrow \alpha'$ se produit à des températures très basses pour des teneurs supérieures à 12 % Mn et, le fait que l'énergie de faute d'empilement soit faible au sein des alliages fer-manganèse (54) et (55), il est possible de favoriser la transformation $\gamma_{Fe} \rightarrow \varepsilon$ au détriment de la transformation $\gamma_{Fe} \rightarrow \alpha'$ en augmentant la teneur en manganèse dans ces alliages.

III - 3 - Alliages riches en manganèse

Afin d'étudier les transformations structurales intervenant à l'état solide au sein d'alliages fer-manganèse riches en manganèse (> 50 % Mn), nous avons élaboré des échantillons de différentes teneurs en manganèse à partir d'agglomérés des mélanges pulvérulents correspondant, recuits pendant 24 heures à 1200°C ; ces échantillons ont ensuite été refroidis à la vitesse de 300°C/h ; ce traitement est le même que celui utilisé précédemment dans le cas d'alliages plus riches en fer (< 50 % Mn), ce qui permet une éventuelle comparaison des résultats respectivement obtenus pour les deux types d'alliages. Au terme de ce traitement thermique, nous avons d'abord identifié, par diffraction des rayons X, les différentes phases existant à la température ambiante. Puis,

nous avons entrepris, sur ces alliages, une étude par analyse thermique différentielle au cours de cycles thermiques de température maximale égale à 1200°C, réalisés à la vitesse de 300°C/h ; ces essais avaient pour but de déterminer, avec une précision suffisante, les températures des diverses transformations structurales dont ces alliages peuvent être le siège. Enfin, nous proposerons un tracé du diagramme d'équilibre fer-manganèse, dans ce domaine de concentrations, qui sera déduit de la synthèse de nos résultats expérimentaux et comparé aux diagrammes précédemment proposés.

III - 3 - 1 - Etude radiocristallographique

A l'issue du traitement d'homogénéisation de 24 heures à 1200°C, les diagrammes de diffraction ont été enregistrés à l'aide d'une anticathode de fer (λ = 1,937 Å)

a) Description des diagrammes de diffraction

Sur la figure 84, nous avons tout d'abord reporté le diagramme enregistré dans le cas de l'alliage Fe - 55 Mn. On observe que la structure est purement austénitique : ce résultat est en contradiction avec les prévisions du diagramme proposé par HANSEN (17) ; en effet, on pouvait s'attendre, pour cet alliage, à constater la coexistence des deux phases : γ_{Fe} et α_{Mn}, la proportion de cette dernière ne devant être pas négligeable.

Sur cette même figure, nous avons aussi fait figurer les pics de diffraction enregistrés dans le cas de l'alliage contenant 60 % Mn. Ceci nous amène à faire plusieurs observations :

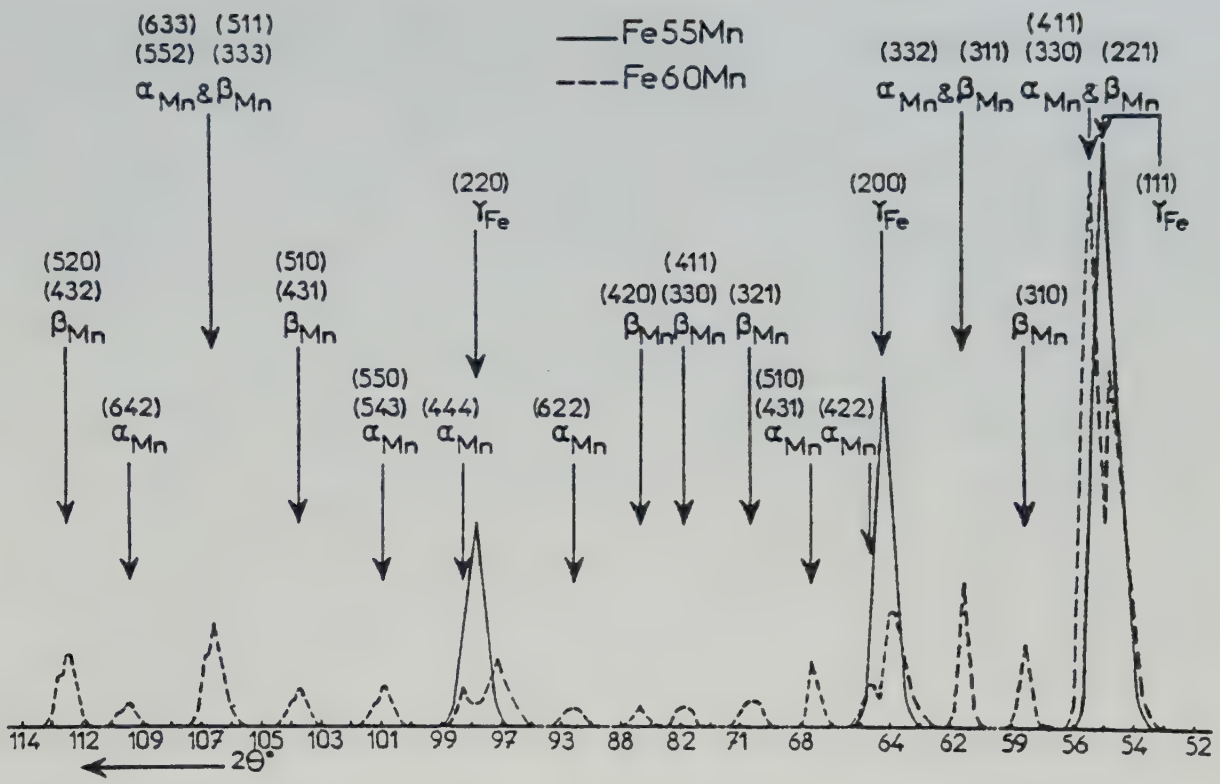


Fig. 84 : Diagrammes de diffraction enregistrés sur les alliages Fe- 55 Mn et Fe- 60 Mn.

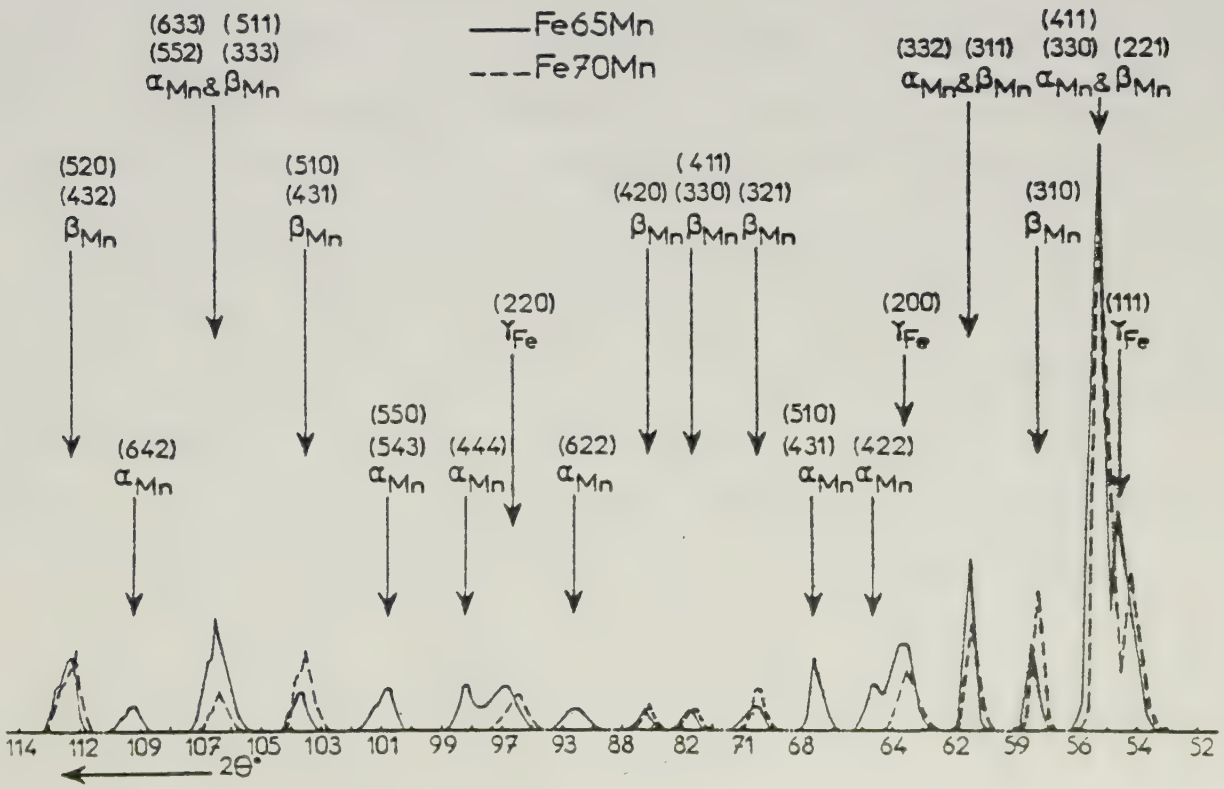


Fig. 85 : Diagrammes de diffraction enregistrés sur les alliages Fe- 65 Mn et Fe- 70 Mn.

- cet alliage renferme toujours une phase austénitique du type γ_{Fe} ; les intensités des raies de diffraction correspondantes sont fortement diminuées par rapport à celles observées pour l'alliage précédent ; de plus, leurs positions angulaires sont décalées vers les angles 2 Θ inférieurs,
- il apparaît une nouvelle phase, conformément aux prévisions du diagramme d'équilibre, que l'on peut identifier comme étant une solution solide du type α_{Mn} à l'aide de valeurs angulaires reportées dans le tableau V-a ; les intensités des raies relatives à cette solution solide sont plus faibles que celles des raies de la phase austénitique,
- en outre, on peut identifier des raies supplémentaires correspondant à une solution solide de structure cubique complexe du type β_{Mn} à partir des valeurs regroupées dans le tableau V-b ; les intensités des raies correspondantes sont comparables à celles des raies attribuées à la phase α_{Mn} ; l'existence de cette structure β_{Mn} à température ambiante n'est pas prévue par les diagrammes d'équilibre jusqu'ici proposés (17) (18) ; le résultat observé suggère donc, soit que la transformation $\beta_{Mn} \rightarrow \alpha_{Mn}$ n'est pas totale dans les conditions opératoires mises en oeuvre, soit que les diagrammes d'équilibre connus sont inexacts.

La figure 85 représente en premier lieu les pics de diffraction enregistrés dans le cas de l'alliage Fe - 65 Mn. Nous pouvons ainsi constater la présence des mêmes phases cristallographiques que dans le cas précédent ; toutefois, on note que toutes les raies sont légèrement décalées vers des valeurs angulaires plus faibles ; de plus, on remarque que les intensités des raies de la phase austénitique γ_{Fe} ont assez nettement diminué, tandis que celles des raies

des phases α_{Mn} et β_{Mn} ont légèrement augmenté.

Sur cette même figure 85, nous avons par ailleurs reporté, le spectre de diffraction obtenu dans le cas de l'alliage contenant 70 % Mn. Ainsi, on constate toujours la présence de la phase austénitique γ_{Fe} ; cependant, les intensités des raies correspondantes ont notablement diminué alors que leurs positions angulaires continuent d'être déplacées vers les angles plus faibles. Au contraire, les intensités des raies de la phase β_{Mn} ont augmenté de façon sensible et les valeurs angulaires correspondantes sont légèrement inférieures à celles observées dans le cas de l'alliage Fe - 65 Mn. En outre, on observe la disparition totale des raies attribuables à la seule phase α_{Mn}. Cependant, il convient de noter que, sur cette figure, trois raies peuvent correspondre indifféremment aux deux phases α_{Mn} et β_{Mn}, à savoir :

$(221)\beta_{Mn}$ et $(330)\ \alpha_{Mn}$, $(411)\alpha_{Mn}$ - vers 55°

$(311)\beta_{Mn}$ et $(322)\alpha_{Mn}$ - vers 61°30'

$(333)_{\beta_{Mn}}$, $(511)_{\beta_{Mn}}$ et $(552)_{\alpha_{Mn}}$, $(633)_{\alpha_{Mn}}$ vers 106°30'

D'autre part, les intensités de ces raies diminuent lorsque l'on passe de 65 à 70 % Mn ; ce fait traduit la disparition de la phase α_{Mn}, qui prévaut donc sur l'augmentation de la proportion de la phase β_{Mn}.

La figure 86 représente d'abord le diagramme enregistré dans le cas de l'alliage Fe - 75 Mn. Celui-ci présente les mêmes phases que celles observées pour l'alliage Fe - 70 Mn et les intensités des différentes raies sont sensiblement les mêmes au sein des deux alliages. En outre, nous avons reproduit sur cette figure, l'ensemble des pics de diffraction

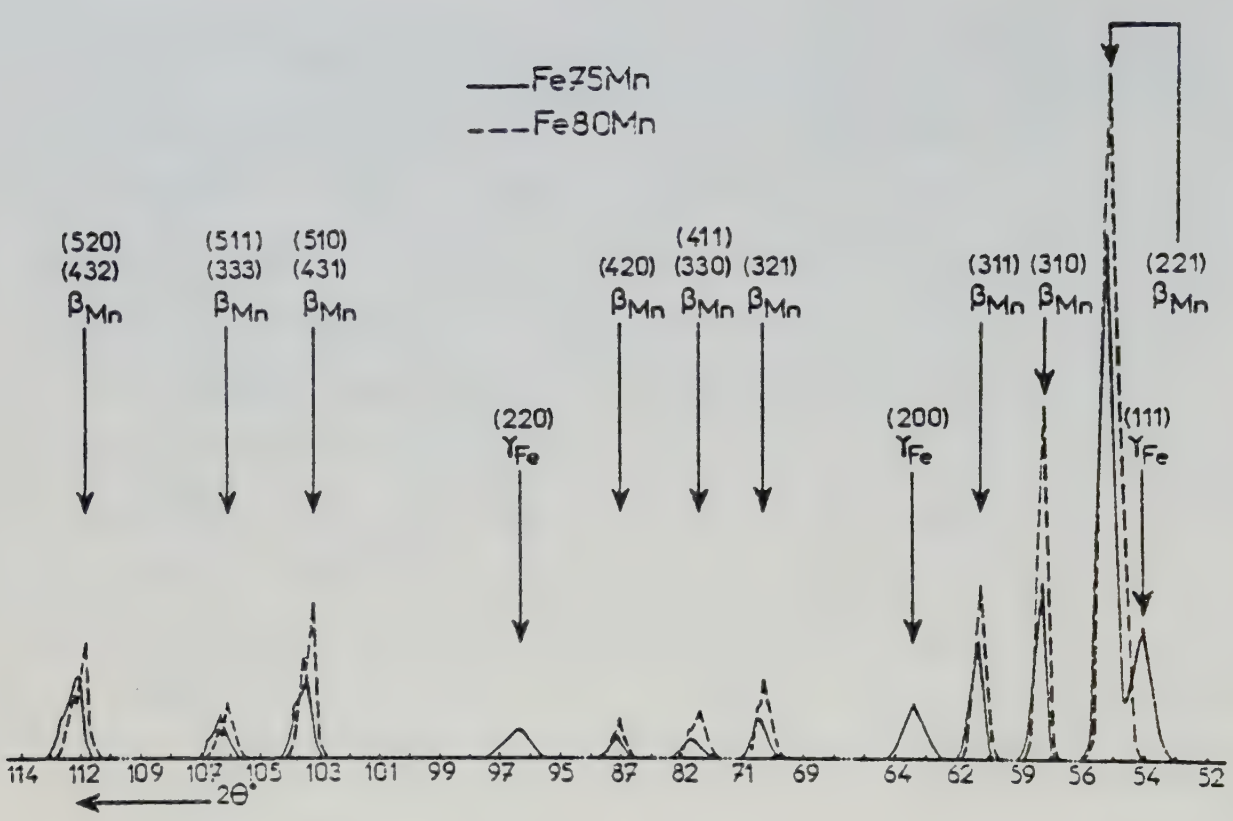


Fig. 86 : Diagrammes de diffraction enregistrés sur les alliages Fe- 75 Mn et Fe- 80 Mn.

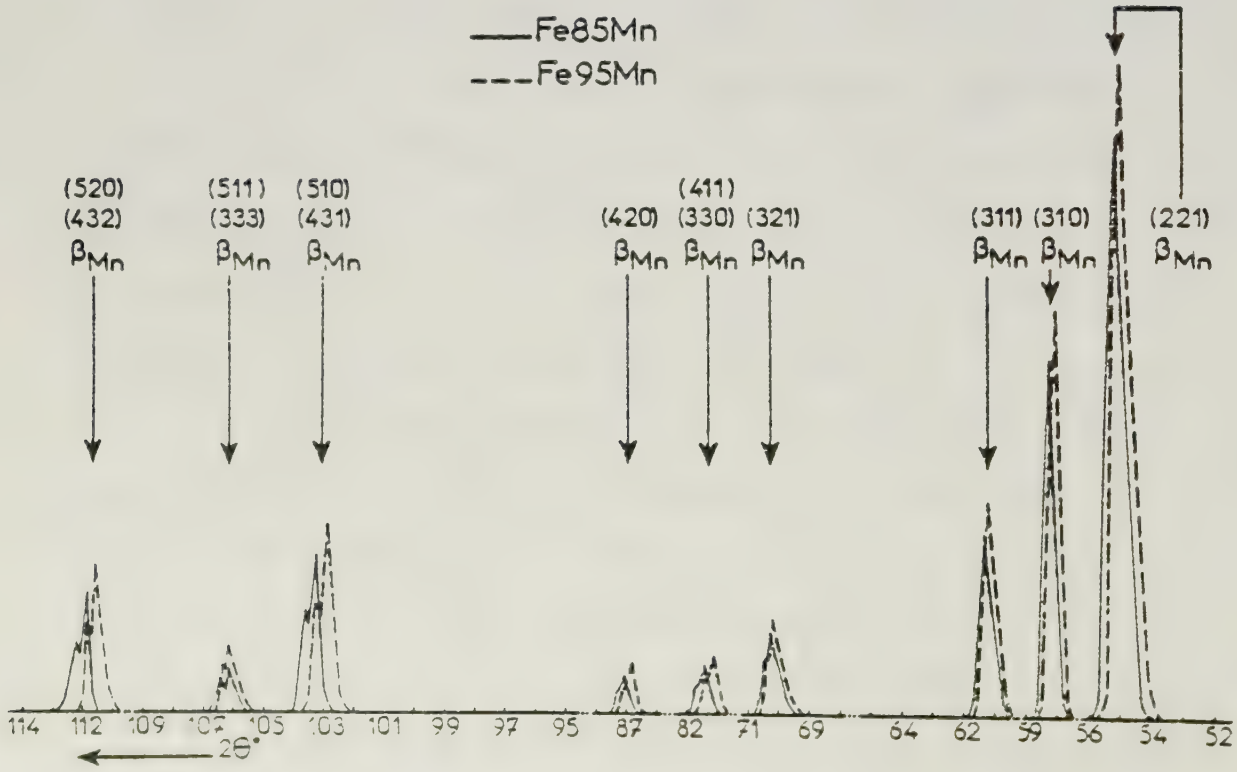


Fig. 87 : Diagrammes de diffraction enregistrés sur les alliages Fe- 85 Mn et Fe- 95 Mn.

enregistrés dans le cas de l'alliage Fe - 80 Mn. On note alors la disparition totale des raies correspondant à la phase austénitique γ_{Fe} ; parallèlement, on observe une très importante augmentation des intensités des raies de la seule phase β_{Mn} présente.

Dans le cas d'alliages de teneurs plus élevées en manganèse (Fe - 85 Mn et Fe - 95 Mn), on observe (fig. 87) un comportement tout à fait analogue à celui qui vient d'être évoqué ; la seule phase que l'on décèle par radiocristallographie est toujours la phase β_{Mn}, stabilisée à la température ambiante.

Afin de permettre la transformation éventuelle de cette phase (β_{Mn}) en phase α_{Mn} thermodynamiquement stable, nous avons appliqué un second traitement (de 12 heures à 650°C sous atmosphère d'hydrogène "U"), sur l'alliage Fe - 70 Mn dans lequel nous avions observé la présence des deux phases γ_{Fe} et β_{Mn}, cette dernière phase étant prépondérante. La figure 88 montre les deux diagrammes de diffraction enregistrés avant et après ce second traitement thermique. Nous constatons que le traitement thermique complémentaire entraîne l'apparition de raies supplémentaires qui peuvent être attribuées à la présence de phase α_{Mn} au sein de l'échantillon. En outre, on remarque que les intensités des raies correspondant respectivement aux phases β_{Mn} et γ_{Fe} ont sensiblement diminué à l'issue du traitement précité. De plus, des essais complémentaires, effectués sur des alliages plus chargés en manganèse ayant subi le même traitement thermique, ont également confirmé la transformation partielle de la phase β_{Mn} (seule phase initialement présente) en solution solide α_{Mn}.

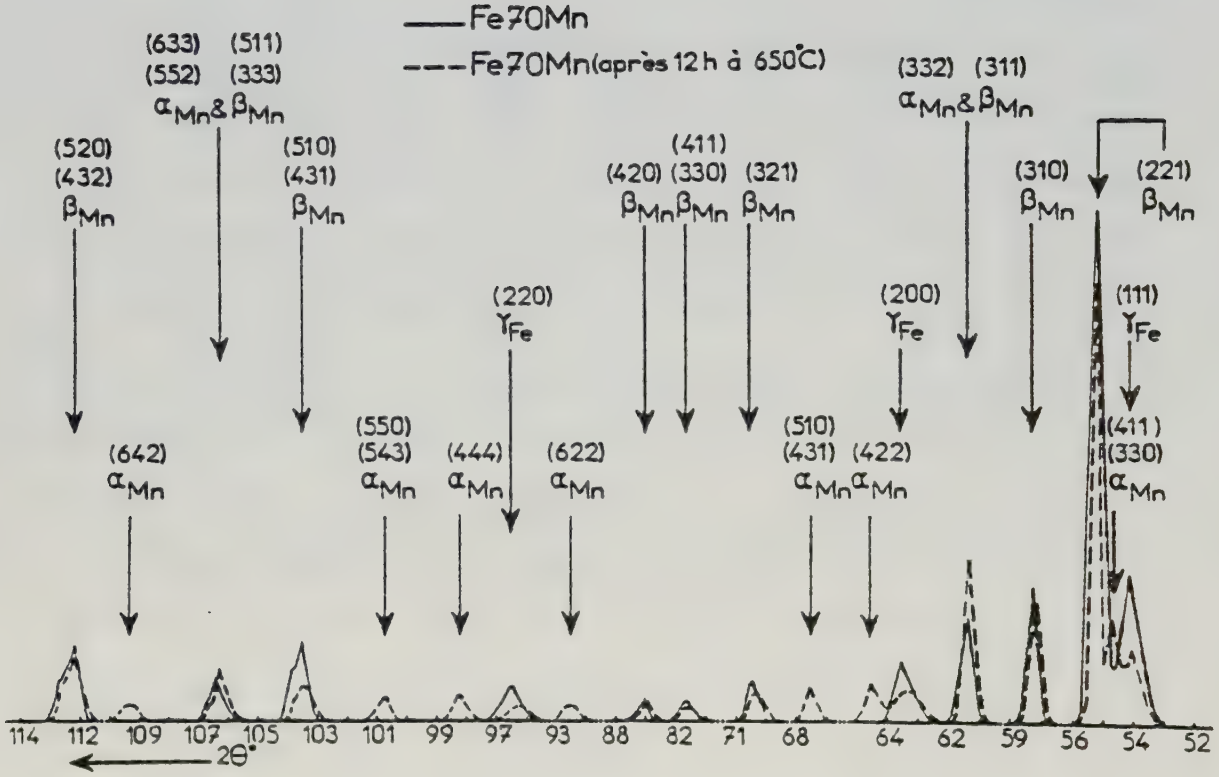


Fig. 88 : Diagrammes de diffraction enregistrés sur l'alliage Fe- 70 Mn avant et après un traitement de 12 h à 650°C.

b) Discussion

L'étude radiocristallographique des alliages fer-manganèse riches en manganèse (Mn > 50 %) a montré l'existence, à température ambiante, d'une phase austénitique γ_{Fe} qui est présente dans ces matériaux en proportion plus ou moins grande selon que la teneur en manganèse évolue entre 55 et 75 %.

Par ailleurs, une phase de symétrie cubique complexe du type α_{Mn} est mise en évidence, à température ambiante, au sein de deux alliages contenant respectivement 60 et 65 % Mn. L'apparition de cette phase α_{Mn} peut résulter d'une transformation de type eutectoïde prévue par le diagramme de HANSEN (17).

Quand la teneur en manganèse dépasse 60 %, il apparaît une phase de symétrie cubique complexe du type β_{Mn} à la température ambiante. Les diagrammes d'équilibre (17) et (18) ne prévoient l'existence d'une telle phase que pour des températures supérieures à 720°C environ. Cependant, à l'issue d'un traitement thermique de 12 heures à 650°C de l'alliage Fe - 70 Mn, cette phase β_{Mn} est partiellement déstabilisée, comme le montre l'apparition de la phase α_{Mn}. On peut donc supposer que la cinétique de la transformation $\beta_{Mn} \rightarrow \alpha_{Mn}$ est très lente ; elle peut être contrôlée par deux effets possibles :

- soit, vitesse d'apparition des germes de phase α_{Mn} très faible ; le maintien à 650°C permet alors d'accroître le nombre de ces germes,
- soit, vitesse de croissance des germes de phase α_{Mn} très lente ; le maintien à 650°C facilite l'augmentation de la taille des cristaux α_{Mn} qui préexistaient, ce qui permet alors leur détection par diffraction des rayons X.

Au terme du traitement thermique précité de l'alliage Fe - 70 Mn, la diminution simultanée de l'intensité des raies des phases γ_{Fe} et β_{Mn} peut suggérer deux interprétations :

- d'une part, la diminution de l'intensité des raies β_{Mn} doit normalement correspondre à la transformation $\beta_{Mn} \rightarrow \alpha_{Mn}$,
- d'autre part, la diminution de l'intensité des raies γ_{Fe} peut s'expliquer par l'existence d'une transformation $\gamma_{Fe} \rightarrow \alpha_{Mn}$.

III - 3 - 2 - Etude par analyse thermique différentielle

Dans le but de déterminer les températures des transformations dont les alliages fer-manganèse riches en manganèse sont le siège, nous avons également effectué une étude par analyse thermique différentielle. En effet, cette méthode s'est révélée être plus sensible que la dilatométrie dans le cas de ces alliages ; des essais dilatométriques complémentaires avaient montré un étalement important des transformations structurales, ce qui rend aléatoire la détermination précise des début et fin de transformations ; ceci explique la divergence importante que l'on observe quand on compare la zone de transition $\beta_{Mn} \rightleftarrows \alpha_{Mn}$ des deux diagrammes proposés respectivement par HANSEN (17) et GAYLER (18).

Cependant, pour observer par A.T.D. la transition $\alpha_{Mn} \rightarrow \beta_{Mn}$ au chauffage, il est nécessaire de faire subir au préalable aux échantillons - outre le recuit classique d'homogénéisation à 1200°C - un second traitement de 12 h à 650°C sous atmosphère d'hydrogène "U" ; ceci permet en effet, comme nous l'avons vu précédemment, de déstabiliser - au moins partiellement - la phase β_{Mn} qui a tendance à être maintenue mé-

tastable à la température ambiante.

Cette étude par analyse thermique différentielle a été conduite jusqu'à 1200°C à la vitesse de 300°C/h, sous atmosphère inerte d'argon "U".

a) Résultats expérimentaux

Les cycles d'A.T.D. ont été enregistrés lors du chauffage, dans le cas d'alliages contenant de 55 à 95 % Mn ; en effet, les cycles observés lors du refroidissement présentent beaucoup moins d'intérêt puisqu'ils ne peuvent mettre en évidence la transformation $\beta_{Mn} \rightarrow \alpha_{Mn}$. D'autre part, nous avons adopté comme point de fin de transformation celui où la partie descendante du pic de transformation présente un point d'inflexion ; en effet, la détermination de ce point fait l'objet de plusieurs conventions.

La figure 89 regroupe les cycles effectués sur les alliages de teneurs supérieures à 75 % Mn ; on observe deux pics endothermiques :

- le premier correspond à la transformation $\alpha_{Mn} \rightarrow \beta_{Mn}$
- le second à la transformation $\beta_{Mn} \rightarrow \gamma_{Mn}$

On remarque une évolution peu marquée des températures caractérisant la transformation $\alpha_{Mn} \rightarrow \beta_{Mn}$, tandis que celles correspondant à la transformation $\beta_{Mn} \rightarrow \gamma_{Mn}$ augmentent d'abord lorsque la quantité de fer est progressivement accrue, puis passent par un maximum pour une addition de 15 % de fer.

Sur la figure 90, nous avons regroupé les cycles d'A.T.D. enregistrés au chauffage à partir d'échantillons dont la teneur en manganèse était comprise entre 55 et 70 %.

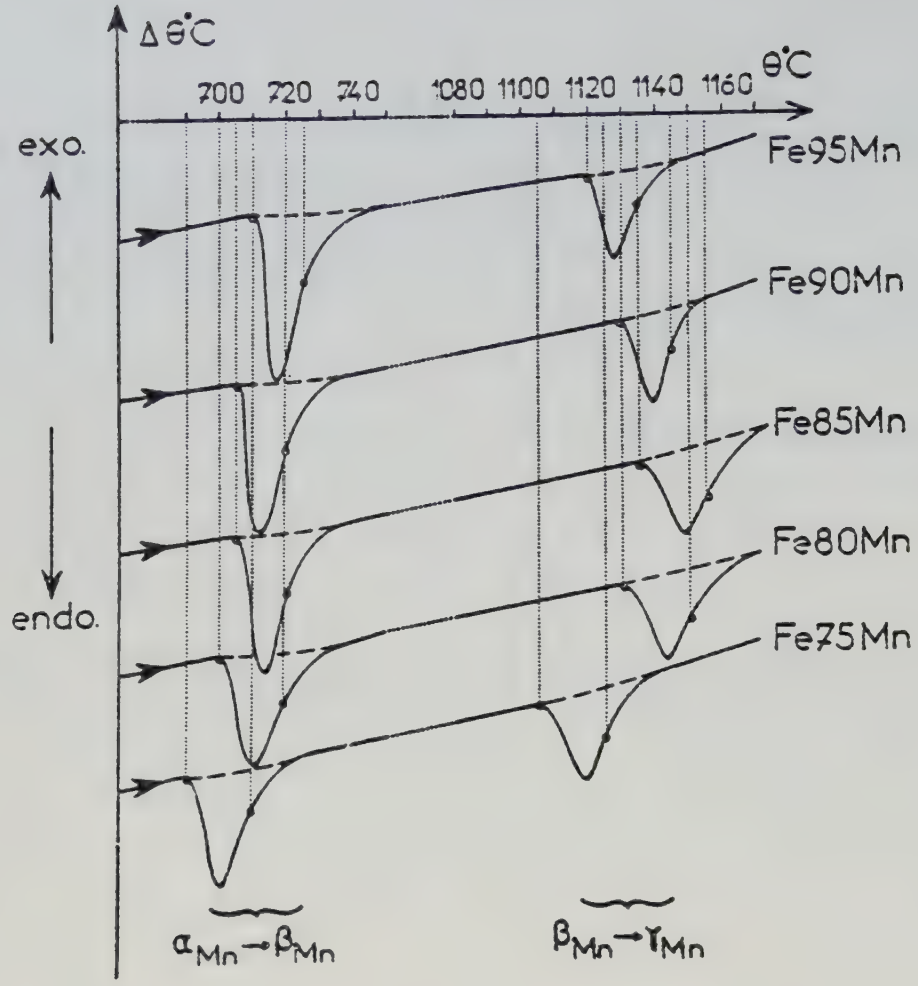


Fig. 89 : Courbes d'analyse thermique différentielle d'alliages de teneurs supérieures à 75 % Mn.

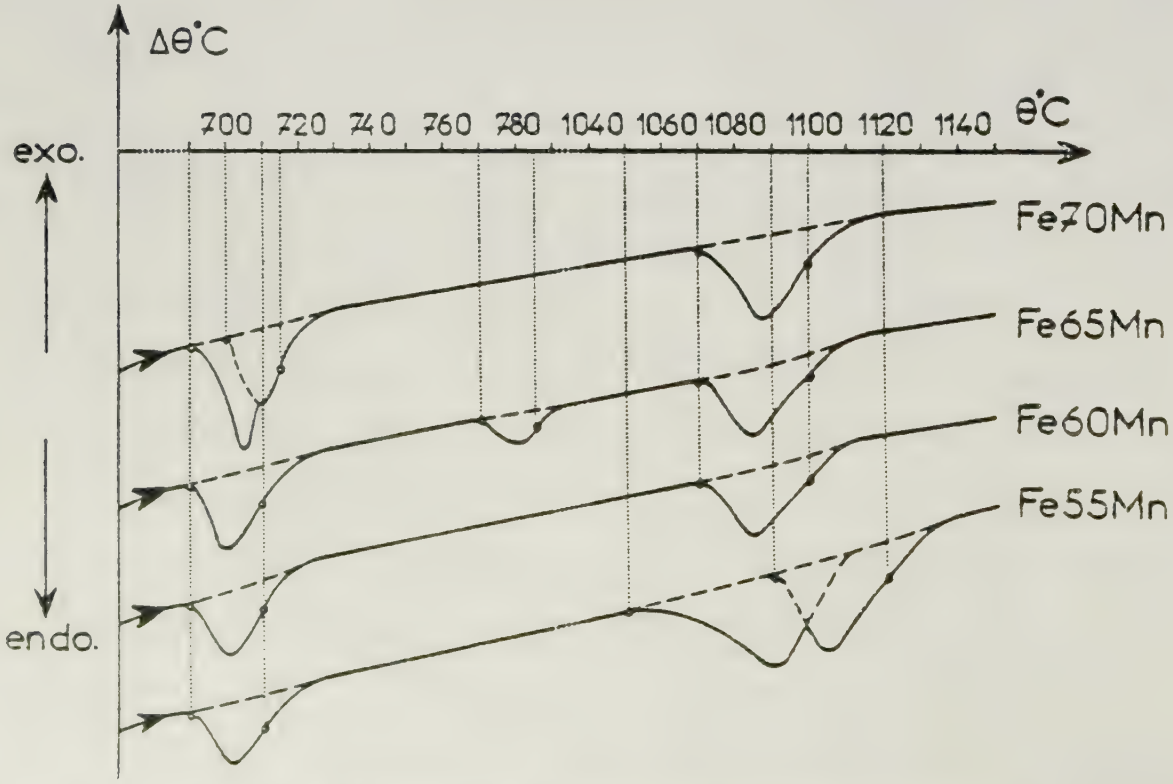


Fig. 90 : Courbes d'analyse thermique différentielle d'alliages de teneur en manganèse comprise entre 55 et 70 %pds.

Deux pics, également endothermiques, sont observés, qui débutent à températures respectivement voisines de 690 et 1070°C, quelle que soit la teneur en manganèse considérée entre 60 et 70 % ; par ailleurs, pour la teneur de 65 % Mn, on note la présence d'un troisième pic endothermique vers 770°C qui correspond à la transformation partielle $\beta_{Mn} \rightarrow \gamma_{Fe}$; d'autre part, pour l'alliage à 70 % Mn, le pic débutant vers 690°C est dédoublé. Au contraire, l'enregistrement effectué à partir de l'alliage Fe - 55 Mn présente un aspect différent : s'il existe toujours un pic endothermique vers 690°C, le second pic débute à 1050°C et il se dédouble ensuite vers 1100°C.

b) Discussion

Les résultats obtenus, dans le cas des alliages de teneur supérieure à 75 % Mn, montrent l'existence d'une transformation $\alpha_{Mn} \rightarrow \beta_{Mn}$ dont la température évolue peu en fonction de la composition des alliages ; de plus, ils témoignent également de l'existence d'un domaine biphasé très étroit entre ces deux solutions solides. A plus haute température, il existe une transformation $\beta_{Mn} \rightarrow \gamma_{Mn}$ qui débute à partir d'une température variant assez nettement en fonction de la teneur en manganèse. L'ensemble de ces résultats est en bon accord avec les prévisions du diagramme d'équilibre proposé par HANSEN (17).

Dans le cas des alliages de teneur en manganèse comprise entre 55 et 70 %, on note la présence d'un pic débutant toujours vers 690°C, quelle que soit la composition des alliages : ceci traduit l'existence d'un palier eutectoïde pour cette température. De plus, le pic endothermique, commençant vers 1070°C dans le cas des alliages de teneur en manganèse compri-

se entre 60 et 75 %, conduit à définir un second palier eutectoïde à cette température. Le pic endothermique, apparaissant vers 1050°C dans l'alliage Fe - 55 Mn, indique que, pour cet alliage, le palier eutectoïde n'est pas coupé et qu'il ne débute qu'à partir d'une teneur en manganèse comprise entre 55 et 60 %.

III - 3 - 3 - Modifications suggérées en ce qui concerne le diagramme d'équilibre fer-manganèse

A l'aide des résultats obtenus par analyse thermique différentielle, complétés par ceux résultant de l'étude des couples de diffusion Fe / Mn décrite précédemment, nous sommes en mesure de proposer un nouveau tracé du diagramme d'équilibre fer-manganèse dans la zone correspondant aux compositions les plus riches en manganèse. L'ensemble de ces résultats expérimentaux a été reporté sur la figure 91.

A 1200°C nous avons mis en évidence - par analyse à la microsonde électronique - d'une part l'existence d'une solution solide C.C. δ_{Mn}, d'autre part de deux solutions solides distinctes γ_{Fe} (C.F.C.) et γ_{Mn} (quadratique) ; seule cette dernière observation est en accord avec le diagramme proposé par GAYLER (18). Ceci nous amène à proposer :

- une transformation péritectique : liq + $\delta_{Mn} \rightarrow \gamma_{Mn}$ à 1225°C (la composition péritectique étant de 86 % pds Mn),
- une transformation eutectique : liq $\rightarrow \gamma_{Fe} + \gamma_{Mn}$ à 1210°C (la composition eutectique étant de 62 % pds Mn).

Par ailleurs, d'après nos résultats et le diagramme proposé par HANSEN (17), il existe une évolution des solutions solides γ_{Mn} en solutions solides β_{Mn} (ou inversement), carac-

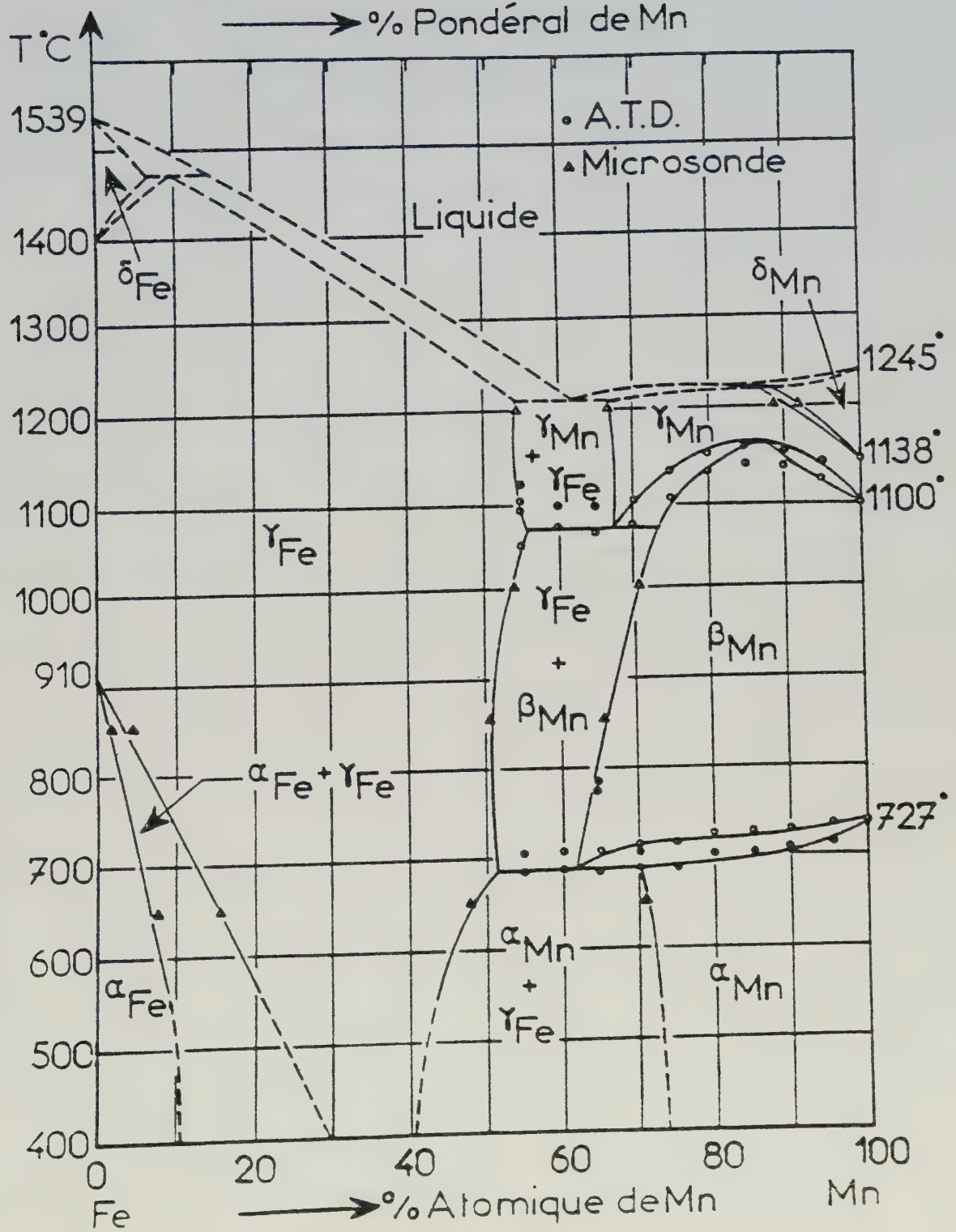


Fig. 91 : Diagramme d'équilibre fer-manganèse suggéré d'après nos résultats expérimentaux.

térisée en particulier par une transformation congruente vers 1155°C pour une teneur de 86 % pds Mn.

D'autre part, nos résultats montrent qu'il existe un palier eutectoïde à 1070°C qui correspond donc à la transformation à l'état solide : $\gamma_{Mn} \rightleftarrows \gamma_{Fe} + \beta_{Mn}$. Un tel palier avait été mis en évidence par GAYLER (18) mais à une température nettement inférieure (1000°C).

Entre 700 et 1070°C environ, nos résultats (obtenus par microsonde électronique) indiquent l'existence, d'une part d'un domaine biphasé ($\gamma_{Fe} + \beta_{Mn}$), d'autre part d'un domaine monophasé β_{Mn} pour des teneurs en manganèse supérieures. Le palier eutectoïde, que nous avons mis en évidence vers 690°C, correspond à la transformation : $\beta_{Mn} \rightleftarrows \gamma_{Fe} + \alpha_{Mn}$. Son existence était déjà signalée dans le diagramme de HANSEN (17) vers la même température, tandis que GAYLER (18) le situait à une température nettement inférieure (environ 600°C).

Enfin, il existe un domaine de concentration où intervient la transformation $\beta_{Mn} \rightarrow \alpha_{Mn}$ (teneurs en manganèse supérieures à 70 %). A basse température, nous sommes amené à supposer l'existence d'un domaine biphasé ($\gamma_{Fe} + \alpha_{Mn}$) séparant deux solutions solides : l'une cubique à faces centrées (γ_{Fe}), l'autre cubique complexe (α_{Mn}) ; toutefois, les limites de ce domaine sont difficiles à déterminer avec précision par mesures dilatométriques ou par analyse thermique différentielle, ce qui explique la divergence importante entre les résultats expérimentaux trouvés par différents auteurs.

III - 4 - Conclusions partielles

Une étude radiocristallographique a montré qu'il existe deux types de comportements des alliages fer-manganèse lorsque ceux-ci ont subi des traitements thermiques à diverses températures.

a) en premier lieu : il existe une catégorie d'alliages riches en fer ($\leqslant$ 50 % Mn) qui est caractérisée par l'existence, à température ambiante, d'une au moins des phases cristallographiques suivantes :

- α_{Fe}, solution solide, de structure cubique centrée, caractérisant les alliages de teneur inférieure à 5 % Mn,
- α', martensite en lattes, de structure cubique centrée ferromagnétique, dont le paramètre augmente en fonction de la composition ; cette phase est observable jusqu'à des teneurs voisines de 30 % Mn,
- ε, martensite de symétrie hexagonale paramagnétique qui se forme lorsque la teneur en manganèse est comprise entre 15 et 30 % Mn,
- γ_{Fe}, solution solide de structure cubique à faces centrées dont le paramètre augmente fortement en fonction de l'addition en manganèse, que l'on observe à partir de teneurs supérieures à 12 % Mn ; cette phase austénitique est la seule que l'on mette expérimentalement en évidence lorsque la composition dépasse 30 % Mn et reste inférieure à 50 % Mn.

En outre, l'étude dilatométrique a montré que la transformation $\alpha' \rightarrow \gamma_{Fe}$, qui se produit lors du chauffage des alliages de teneur inférieure à 25 % Mn, se traduit par une contraction ; la température de la transformation inverse $\gamma_{Fe} \rightarrow \alpha'$ diminue très sensiblement en fonction de la teneur des alliages.

Par ailleurs, pour des alliages de composition comprise entre 12 et 25 % Mn, outre la transformation $\alpha' \rightarrow \gamma_{Fe}$, on observe - à température inférieure - une transformation $\varepsilon \rightarrow \gamma_{Fe}$ qui se manifeste par une expansion ; la transformation inverse $\gamma_{Fe} \rightarrow \varepsilon$ est caractérisée par une hystérèse peu importante par rapport à celle observée dans le cas de la transformation $\gamma_{Fe} \rightarrow \alpha'$ et elle se produit pour une température dépendant peu de la teneur en manganèse.

Le fait, que le manganèse abaisse la valeur de l'énergie de faute d'empilement au sein des alliages fer-manganèse - en favorisant ainsi l'apparition de la phase hexagonale - conduit à privilégier la transformation $\gamma_{Fe} \rightarrow \varepsilon$ au détriment de la transformation $\gamma_{Fe} \rightarrow \alpha'$; nos résultats confirment cette interprétation en montrant l'abaissement très notable de la température de transformation $\gamma_{Fe} \rightarrow \alpha'$ en fonction de l'addition de manganèse : cette température devient alors inférieure à celle de la transformation $\gamma_{Fe} \rightarrow \varepsilon$.

Pour des alliages contenant de 30 à 50 % Mn, il apparaît une anomalie dilatométrique (net changement de pente, tant au chauffage qu'au refroidissement) que l'on ne peut attribuer à une transformation structurale puisque ces alliages demeurent austénitiques quelle que soit la température ; ce phénomène est provoqué par l'existence de deux états magnétiques de l'austénite (antiferromagnétique au-dessous d'une température de l'ordre de 170°C, paramagnétique au-delà) caractérisés chacun par un coefficient de dilatation thermique propre.

De plus, l'étude microfractographique a montré que les structures ferritique et martensitique donnent lieu à des ruptures fragiles intergranulaires ; au contraire, la structure austénitique conduit à

une rupture ductile transgranulaire ; ainsi, les alliages qui ont une structure mixte (austénitique et martensitique) - c'est le cas par exemple de l'alliage Fe - 25 Mn - présentent également un faciès de rupture mixte.

Enfin, la confrontation de nos divers résultats expérimentaux avec le diagramme métastable fer-manganèse proposé par HANSEN (17), fait apparaître de légères divergences : d'une part, les températures correspondant à la transformation $\alpha' \underset{\leftarrow}{\overset{\rightarrow}{}} \gamma_{Fe}$ que nous avons observées sont situées un peu au-dessus de celles indiquées par HANSEN (17) ; d'autre part, les températures correspondant à la transformation $\varepsilon \underset{\leftarrow}{\overset{\rightarrow}{}} \gamma_{Fe}$ sont légèrement inférieures à celles trouvées par cet auteur.

b) <u>en deuxième lieu</u> : il existe une seconde classe d'alliages, riches en manganèse (> 50 % Mn) qui est caractérisée par la présence - à température ambiante - d'une au moins des phases cristallographiques suivantes :

- γ_{Fe}, solution solide cubique à faces centrées qui se forme au sein des alliages contenant de 55 à 75 % Mn,
- α_{Mn}, solution solide cubique complexe à 58 atomes par maille, observée pour des alliages contenant de 60 à 65 % Mn,
- β_{Mn}, solution solide cubique complexe à 20 atomes par maille, apparaissant dès que la teneur dépasse 60 % Mn ; une telle phase n'est prévue par le diagramme d'équilibre qu'au-delà de 720°C, sa présence à température ambiante est due à la cinétique très lente de la transformation $\beta_{Mn} \rightarrow \alpha_{Mn}$ comme le prouve un maintien prolongé à 650°C : un tel traitement ne conduit en effet qu'à la transformation partielle précitée.

A l'aide des résultats obtenus par analyse thermique différentielle et sur la base de l'étude des couples de diffu-

sion, nous avons proposé un nouveau tracé du diagramme d'équilibre fer-manganèse, dans la zone la plus riche en manganèse ; ce diagramme serait principalement caractérisé par les éléments suivants :

- une transformation péritectique à 1225°C : liq + $\delta_{Mn} \rightarrow \gamma_{Mn}$ (la composition péritectique étant égale à 86 % pds Mn),
- une transformation eutectique à 1210°C : liq $\rightarrow \gamma_{Fe} + \gamma_{Mn}$ (la composition eutectique étant égale à 62 % pds Mn),
- une transformation congruente $\gamma_{Mn} \rightarrow \beta_{Mn}$ vers 1155°C pour une teneur de 86 % pds Mn,
- une transformation eutectoïde à 1070°C $\gamma_{Mn} \rightarrow \gamma_{Fe} + \beta_{Mn}$
- une transformation eutectoïde à 690°C $\beta_{Mn} \rightarrow \gamma_{Fe} + \alpha_{Mn}$
- pour des teneurs en manganèse supérieures à 70 %, une évolution du type $\beta_{Mn} \rightarrow \alpha_{Mn}$.

CHAPITRE IV

ETUDE DU FRITTAGE DE MELANGES PULVERULENTS FER-MANGANESE-CARBONE

Un des buts de cette étude était de tenter d'élaborer des aciers au manganèse, tels par exemple que les aciers Hadfield, par la technique de la métallurgie des poudres. Aussi, allons-nous étudier dans ce chapitre le comportement au frittage de mélanges pulvérulents Fe - Mn - C dont les teneurs se rapprochent de celles d'alliages industriels du même type élaborés conventionnellement.

L'adjonction de carbone aux poudres de fer et de manganèse va nous obliger à utiliser une atmosphère inerte (non réductrice), en l'occurrence de l'argon de pureté "U", de façon à éviter les phénomènes de décarburation intervenant classiquement sous atmosphère réductrice (H_2) par exemple.

Dans le but de mieux cerner les phénomènes intervenant lors du frittage de mélanges pulvérulents Fe - Mn - C, nous avons été amené à étudier préalablement des systèmes binaires pour lesquels le carbone se trouve associé respectivement au fer ou au manganèse : Fe - C et Mn - C. Ce travail préliminaire a permis de préciser la réactivité du carbone vis à vis de chacun de ces éléments. Il nous a paru également nécessaire d'étudier le comportement lors du frittage des mélanges Fe - Mn sous la même atmosphère. Ainsi, nous avons, d'une part mieux discerné l'influence propre de l'adjonction de carbone à ces mélanges, d'autre part mis en évidence l'évolution du comportement des mélanges Fe - Mn en fonction de l'atmosphère de traitement qui peut être soit réductrice (H_2), soit inerte (argon). Cette comparaison sera limitée au cas des mélanges de te-

neurs en manganèse inférieures à 25 %, teneur limite des alliages industriels couramment utilisés.

IV - 1 - Comportement au frittage des poudres de base sous atmosphère inerte d'argon

IV - 1 - 1 - Cas du fer

La courbe dilatométrique correspondant au frittage du fer pur, sous atmosphère d'argon "U" (fig. 92), permet de définir une température de seuil apparent du frittage de l'ordre de 560°C ; le frittage se poursuit continuement jusqu'à la transformation $\alpha \rightarrow \gamma$, à partir de laquelle le retrait s'interrompt pour ne reprendre que de façon très légère au-delà de 1060°C.

L'aspect général de cette courbe est sensiblement identique à celui obtenu lorsque l'on opère sous une atmosphère réductrice. Notons toutefois certaines différences : d'une part, la température seuil se situe à une température plus élevée (560°C sous argon, 420°C sous H_2), d'autre part le retrait total acquis est relativement plus faible.

En opérant sous argon, il ne se produit pas de réduction de l'oxyde Fe_3O_4 et nous sommes toujours en présence, dans le domaine d'existence de cet oxyde, de contacts du type Fe_3O_4 / Fe_3O_4 ; alors qu'en opérant sous hydrogène, il se produit une réduction de cet oxyde, ce qui amène la création de contacts du type Fe / Fe permettant, par ce biais, une autodiffusion rapide du fer, laquelle entraîne la formation de ponts entre granules et un rapprochement des centres géométriques de ces mêmes granules (cf. II-1).

Le frittage notable qui débute vers 560°C coïncide avec la transformation de l'oxyde Fe_3O_4 en FeO ; à partir de cette

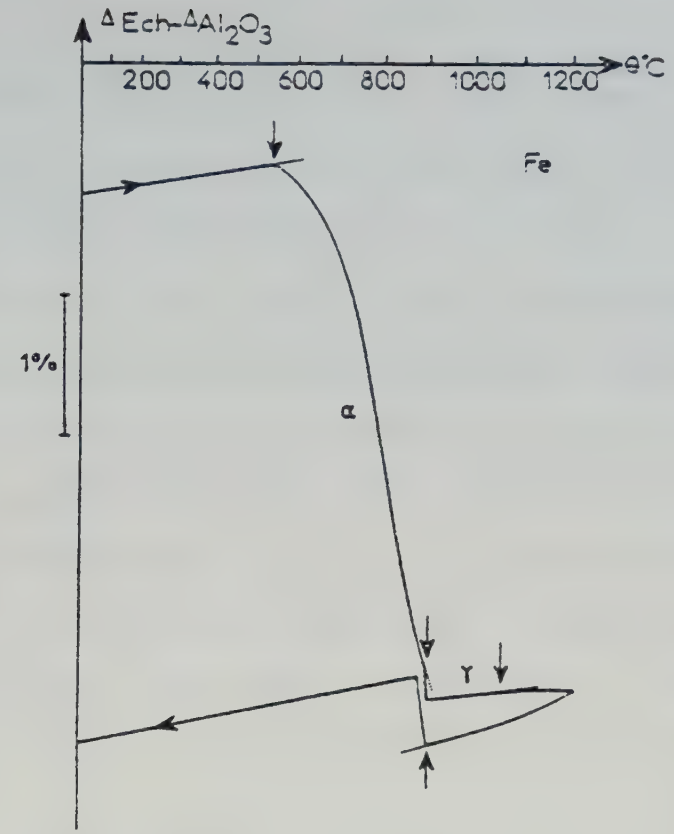


Fig. 92 : Courbe dilatométrique anisotherme obtenue pour le fer pur, sous atmosphère d'argon "U".

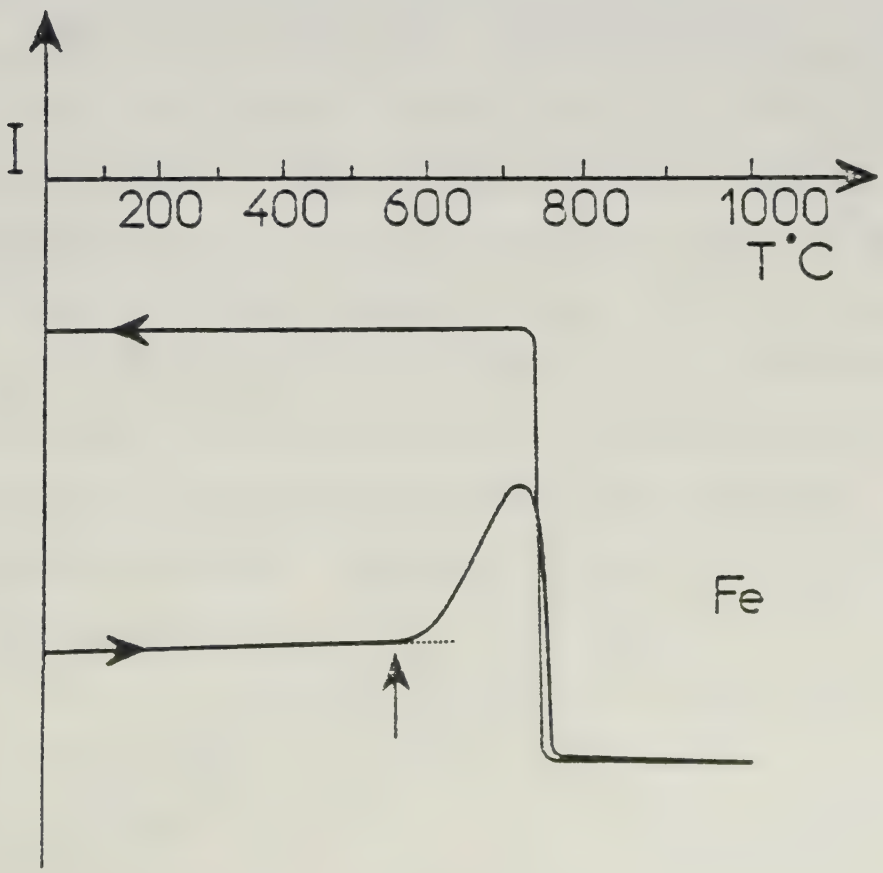


Fig. 93 : Courbe thermomagnétométrique du fer pur, sous atmosphère d'argon "U".

température, s'établissent des contacts entre granules du type FeO / FeO. Ainsi, le retrait qui s'initie dès cette température doit-il être associé à une diffusion très importante du fer au travers du protoxyde de fer, ce qui n'était pas le cas à plus basse température lorsqu'une pellicule de Fe_3O_4 recouvrait ces mêmes granules de fer. La nature de l'oxyde exerce donc un rôle important sur la diffusivité du fer ; en effet, l'oxyde FeO est sous-stoechiométrique ($Fe_{0,947}O$), ce qui implique la présence de nombreuses lacunes en son sein, lacunes facilitant la diffusion des atomes de fer. Nous pouvons donc constater que la formation de ponts entre granules n'intervient qu'une fois la transformation de l'oxyde opérée.

Le fait, que cette transformation $Fe_3O_4 \rightarrow FeO$ intervienne à une température plus élevée que celle où s'opérait la réduction de Fe_3O_4 sous hydrogène, explique que le retrait acquis par l'échantillon entre la température seuil de frittage et le point A_3 du fer, soit plus faible lorsque l'on opère sous argon.

Un cycle thermomagnétométrique, effectué sous argon jusqu'à 1000°C (fig. 93), montre qu'il se produit une augmentation progressive de l'intensité d'aimantation entre 560°C et la température de Curie ; ce phénomène, invariablement observé lors du frittage de poudres ferromagnétiques (Fe, Ni, Co) (64), est lié à la formation et à la croissance des ponts de soudure entre les différents granules pendant les premiers stades du frittage. Notons qu'il existe une similitude parfaite entre la température du seuil de frittage relevée sur la courbe dilatométrique, et la température de début de l'augmentation de l'intensité d'aimantation. Il y a donc confirmation des interprétations préalablement développées.

IV - 1 - 2 - Cas du manganèse

Une courbe dilatométrique de frittage du manganèse pur sous argon est en tout point similaire à celle effectuée sous hydrogène (fig. 4). Cette similitude s'explique aisément par le fait que l'oxyde de manganèse MnO n'est pas réduit par l'hydrogène à basse température et il demeure naturellement présent en atmosphère inerte. Par ailleurs, les courbes thermogravimétriques, traduisant l'oxydation continue du manganèse, affichent un gain de masse identique, que l'on opère soit sous hydrogène (fig. 5-b) ou sous argon.

IV - 2 - Comportement au frittage des mélanges pulvérulents fer-manganèse sous atmosphère protectrice d'argon

IV - 2 - 1 - Etude dilatométrique

La présence d'oxydes de fer, qui est la conséquence directe de l'utilisation d'une atmosphère inerte, va être le principal facteur tendant à modifier le comportement des différents mélanges pulvérulents, comparativement à leur évolution sous une atmosphère réductrice.

Les figures 94 et 95 montrent le comportement au frittage (étudié par dilatométrie) de mélanges de diverses teneurs en manganèse. Les courbes enregistrées présentent une première expansion assez nette entre 350°C et 400°C : la pente de la courbe retrouve une valeur traduisant la seule dilatation thermique de l'échantillon. Une nouvelle expansion débute vers 450-460°C, et se poursuit de façon continue jusqu'à 560°C ; son amplitude croît en fonction de la teneur en manganèse du comprimé.

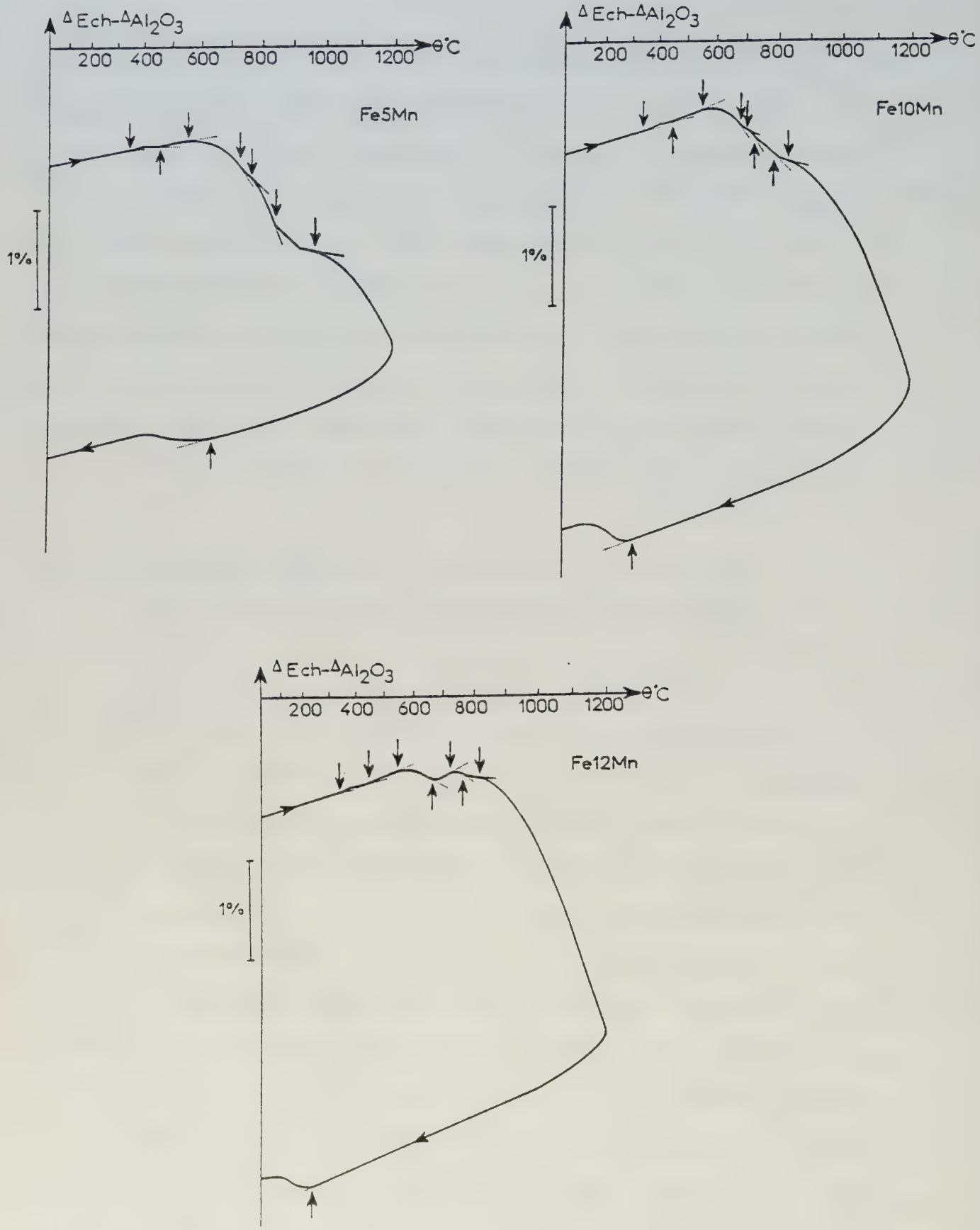


Fig. 94 : Courbes dilatométriques anisothermes obtenues pour les mélanges contenant de 5 à 12 % pds de manganèse.

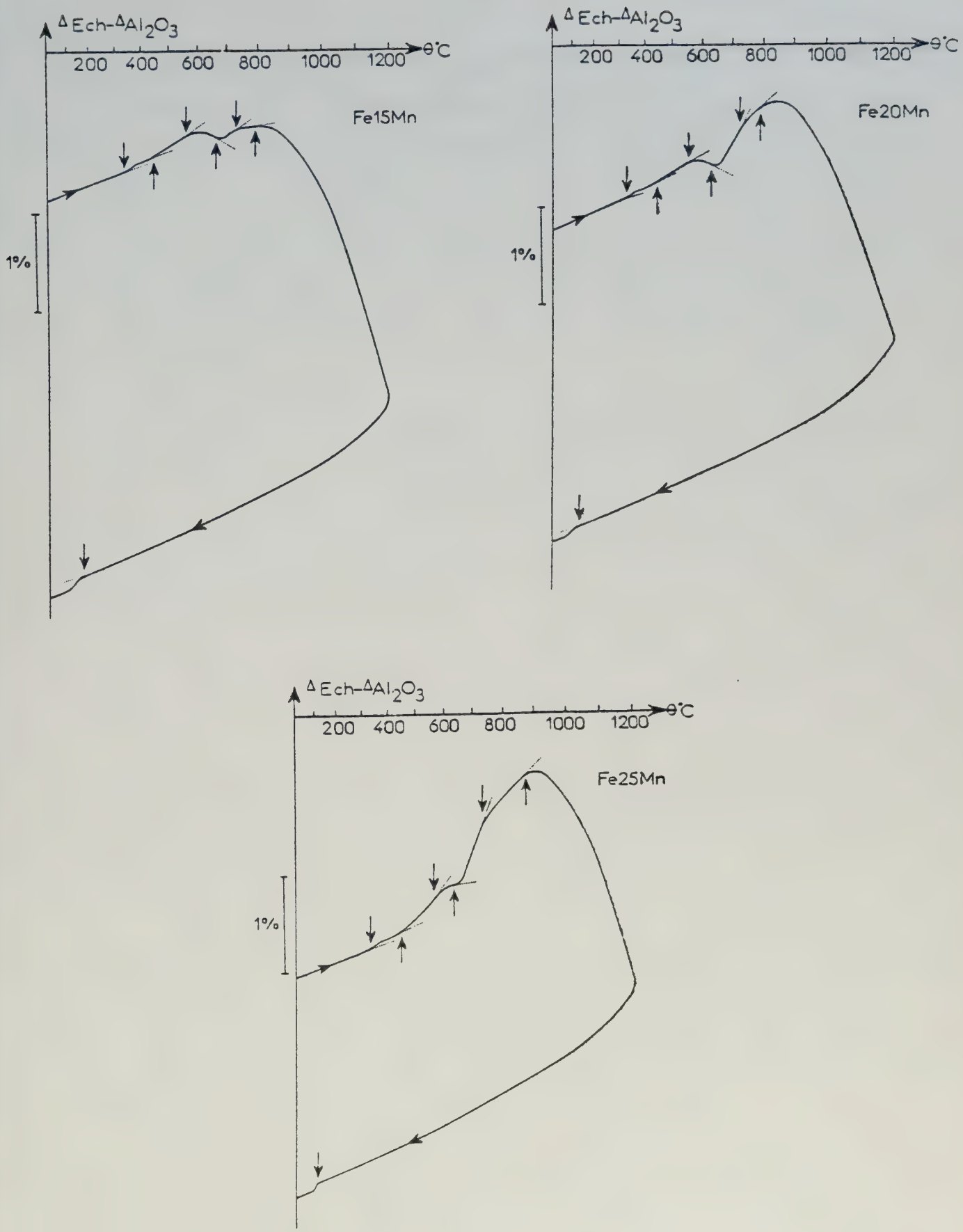


Fig. 95 : Courbes dilatométriques anisothermes obtenues pour les mélanges contenant de 15 à 25 % pds de manganèse.

A compter de 560°C débute un retrait significatif, qui se poursuit jusqu'à 730°C, température de la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ du manganèse : ceci pour la teneur de 5 % Mn. Par contre, ce retrait est perturbé à une température de plus en plus basse lorsque la teneur en manganèse croît, à savoir : 685°C pour la teneur de 10 % Mn et 630°C pour la teneur la plus élevée. On observe seulement un ralentissement du frittage suivi d'une légère reprise du retrait pour le mélange à 10 % Mn ; par contre, pour les teneurs plus élevées, il se produit un gonflement s'accentuant avec la teneur en manganèse et qui se poursuit jusqu'à 730°C.

Au-delà de la température de la transformation allotropique $\alpha \rightarrow \beta$ du manganèse on constate, soit un ralentissement du retrait pour les mélanges à 5 et 10 % Mn, soit, que le gonflement tend à se réduire en amplitude pour les teneurs supérieures en élément d'addition. La transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ des solutions solides riches en fer se manifeste pour les teneurs jusqu'à 12 % Mn : cette transformation provoque un ralentissement transitoire du frittage. Le retrait, qui reprend juste après cette transformation pour les teneurs jusqu'à 12 % Mn (et à partir de 795°C pour les mélanges à 15, 20 % Mn ou 875°C pour le mélange à 25 % Mn), se poursuit ensuite de façon monotone jusqu'à la température maximale programmée (1200°C).

Au cours du refroidissement, deux types de transformations sont observables, elles sont similaires à celles se produisant lorsque l'on opère sous hydrogène. Pour les teneurs contenant au plus 12 % Mn, la transformation martensitique $\gamma \rightarrow \alpha'$ de l'alliage se traduit par une expansion : la zone de température où intervient ce type de transformation est d'autant

plus basse que le mélange initial est plus riche en manganèse. A partir de 15 % Mn et plus, la transformation martensitique $\gamma \rightarrow \varepsilon$ est observable (à température plus basse que la transformation précédemment citée $\gamma \rightarrow \alpha'$); contrairement à cette dernière, elle se caractérise du point de vue dimensionnel par une contraction ; d'autre part, la température à laquelle elle se produit évolue peu en fonction de la teneur croissante en manganèse.

IV - 2 - 2 - Etude thermomagnétométrique

Les figures 96 et 97 représentent les courbes thermomagnétométriques enregistrées sous atmosphère d'argon à partir de quatre mélanges différents, dont les teneurs sont inférieures à 15 % Mn ; en effet, pour de tels alliages - qui à l'équilibre sont biphasés (α-ferromagnétique et γ-paramagnétique) - il est possible de suivre par thermomagnétométrie les différentes évolutions mises en jeu. Dans chacune des figures a été reportée la courbe enregistrée à partir d'un échantillon de fer pur afin de souligner les modifications constatées.

Au cours de la montée en température, l'évolution des courbes est similaire pour les diverses teneurs mais différente de celle observée dans le cas du fer pur, à savoir :

- une augmentation progressive de l'intensité d'aimantation à partir de 350°C, température correspondant en dilatométrie à la première expansion observée,
- elle est suivie d'une autre augmentation plus brusque, débutant toujours vers 560°C, qui correspond au début d'accroissement de l'intensité d'aimantation observé dans le cas du fer pur et qui se poursuit jusqu'à une température de l'or-

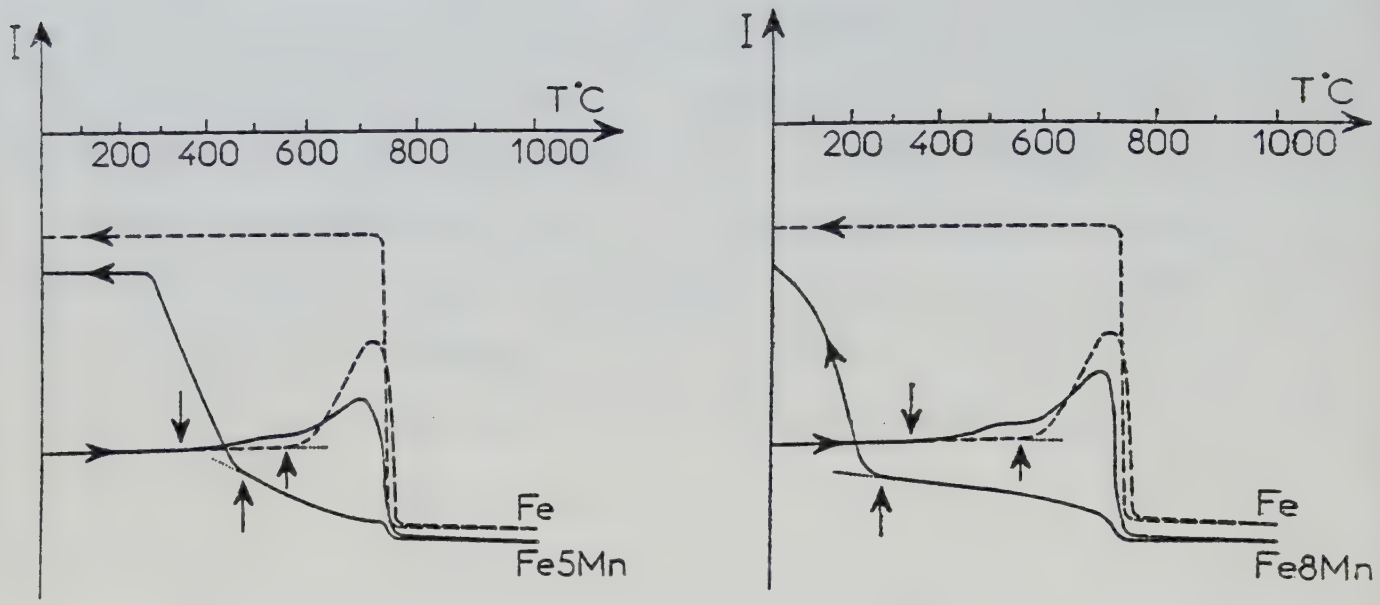


Fig. 96 : Courbes thermomagnétométriques obtenues pour les mélanges contenant 5 et 8 % pds Mn.

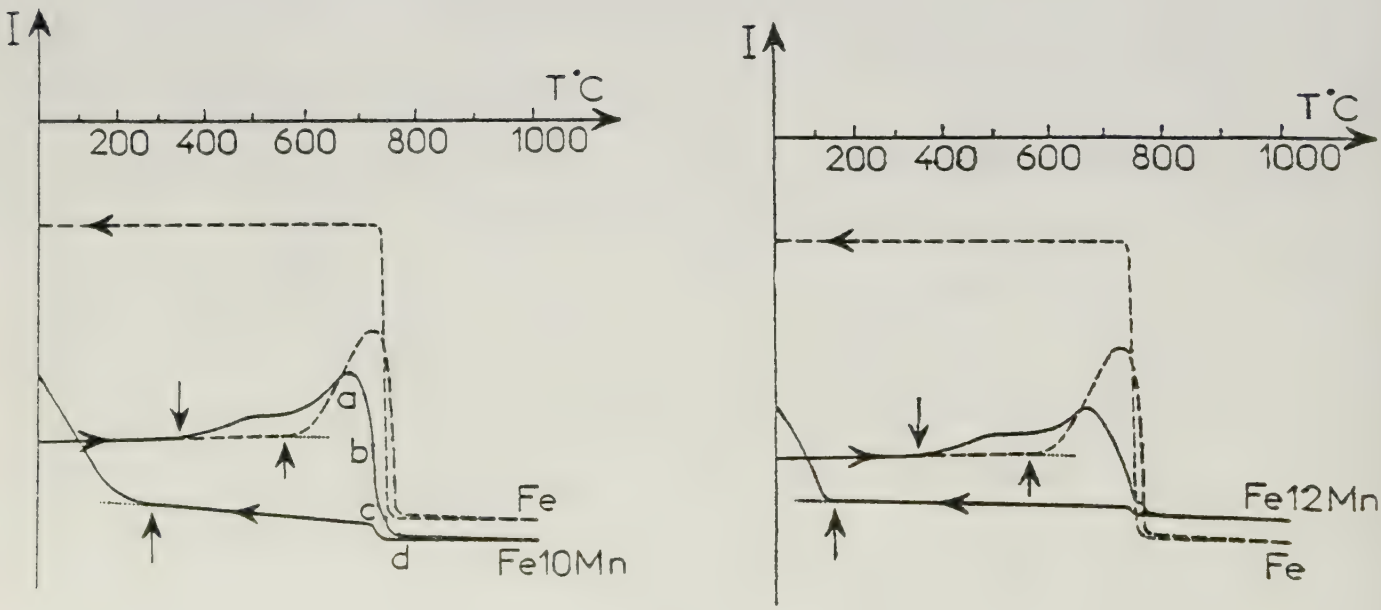


Fig. 97 : Courbes thermomagnétométriques obtenues pour les mélanges contenant 10 et 12 % pds Mn.

dre de 650 à 680°C (cette température étant d'autant plus basse que la teneur nominale du mélange est plus élevée),

- au-delà du point a, la courbe témoigne d'une première chute de l'intensité d'aimantation, soit : a b, qui s'accélère quelque peu entre les points b et c,
- finalement, une dernière anomalie est observée entre les points c et d.

Le diagramme d'équilibre montre que la variation du point de Curie des solutions solides $(Fe-Mn)_\alpha$ ne peut excéder 30°C environ ; d'autre part, les points tels que b et c sur les différentes courbes se situent tous sensiblement à 735°C ; on en déduit que les portions de courbe b c correspondent au changement d'état magnétique des solutions solides $(Fe-Mn)_\alpha$ formées au cours du chauffage.

La comparaison des courbes, correspondant aux différents mélanges avec celle du fer pur, montre à l'évidence que les anomalies telles que c d traduisent la transformation magnétique du fer non encore allié.

Par suite, les portions de courbe telles que a b ne peuvent être attribuées à une transformation magnétique de solutions solides cubiques centrées ; en fait, le phénomène doit être associé à la transformation structurale $\alpha \rightarrow \gamma$ de solutions solides enrichies en manganèse : la diminution de l'intensité d'aimantation est alors liée à la formation de phases paramagnétiques.

Au cours du refroidissement, on enregistre deux augmentations successives de l'intensité d'aimantation. La première correspond au point de Curie du fer résiduel, toujours présent dans le compact du fait que le cycle thermique a été limité à

1000°C (température ne permettant pas une homogénéisation parfaite au cours d'un seul cycle). La deuxième évolution est l'équivalent de l'expansion observable en dilatométrie : elle traduit la transformation martensitique $\gamma_{(para)} \rightarrow \alpha'_{(ferro)}$.

IV - 2 - 3 - Discussion

Les courbes dilatométriques anisothermes enregistrées mettent en évidence le fait qu'il se produit un phénomène expansionnel vers 350°C ; à cette même température, il y a accroissement de l'intensité d'aimantation des mélanges fer-manganèse. Ce fait ne peut être expliqué par la formation de ponts entre granules de manganèse, car cet élément n'est pas ferromagnétique ; on remarque d'ailleurs sur les figures 94 et 95 que la température du seuil apparent de frittage des alliages est de l'ordre de 560°C, donc beaucoup plus élevée. D'autre part, cette anomalie n'est pas non plus liée à une transformation structurale ; comme aucune expansion de ce type ne se manifeste lorsque de tels agglomérés sont traités sous atmosphère réductrice d'hydrogène, on peut en déduire que la présence de l'oxyde à la surface des granules de fer doit exercer un rôle déterminant.

Deux hypothèses peuvent alors être retenues : soit qu'intervient la formation plus précoce des ponts entre granules de fer du fait de la présence de manganèse, soit que se développe une réaction chimique entre les éléments en présence, qui aurait pour conséquence de donner naissance à une phase augmentant la susceptibilité magnétique apparente de l'échantillon. L'hypothèse d'un transfert d'oxygène résultant de la réaction :

$$Fe_3O_4 + 4\ Mn \rightarrow 4\ MnO + 3\ Fe \qquad (1)$$

permet de prendre en compte simultanément ces deux effets : d'une part, la transformation de Fe_3O_4 en Fe doit se traduire par une augmentation de l'intensité d'aimantation ; d'autre part, en raison de ce transfert d'oxygène, les contacts entre granules de fer (dans le voisinage d'un granule de manganèse) - qui étaient initialement en fait des contacts du type Fe_3O_4/ Fe_3O_4 - évoluent alors en contacts du type Fe / Fe (65). Or, il a déjà été montré que, sous atmosphère d'hydrogène, la formation de zones de raccordement entre granules de fer débutait dès la température de 350°C, température pour laquelle l'oxyde superficiel est déjà presque totalement réduit. A cette température, la formation des ponts entre granules de fer semble donc essentiellement liée à la disparition de l'oxyde localisé à leur surface.

Afin de confirmer les précédentes hypothèses, des essais complémentaires ont été réalisés. Sur un mélange à 10 % Mn, un échantillon destiné à un essai thermogravimétrique sous hydrogène (fig. 98 courbe B) a été préalablement traité à 500°C sous argon ; la comparaison avec la courbe d'un échantillon non traité (fig. 98 courbe A) montre que la perte de masse associée à la réduction de Fe_3O_4 entre 220 et 350°C est nettement moins importante. Ceci confirme qu'au cours du prétraitement sous argon, une partie de l'oxygène contenu dans l'oxyde de fer Fe_3O_4 a migré vers le manganèse pour former du MnO lequel ne peut être ensuite réduit par l'hydrogène dans ce domaine de température. Un autre essai d'analyse thermique différentielle, sous atmosphère d'argon, conduit à une courbe comportant un pic qui traduit le développement d'une réaction exothermique entre 350 et 400°C. La figure 99 regroupe les enregistrements relatifs à des mélanges Fe - Mn de teneurs en manganèse respectivement égales

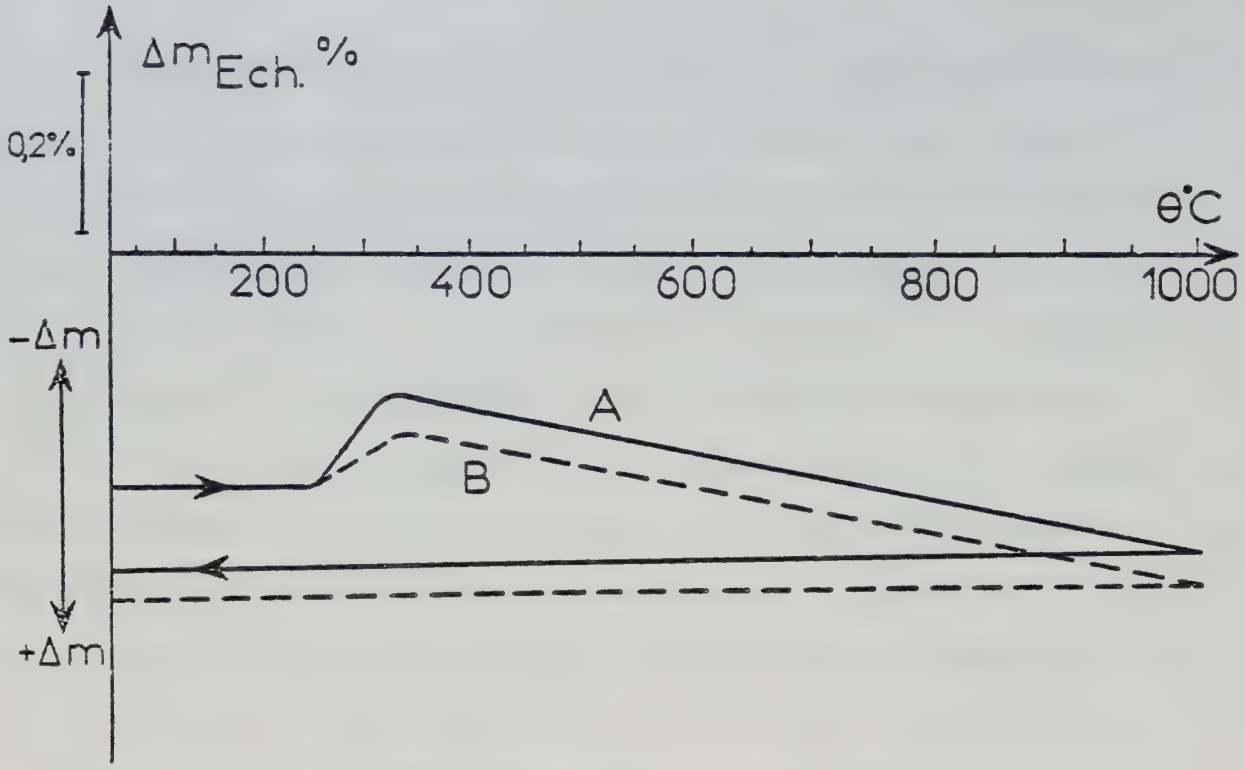


Fig. 98 : Courbes thermogravimétriques réalisées sur un mélange à 10 % pds Mn :
A... sans traitement
B... préalablement traité à 500°C sous argon.

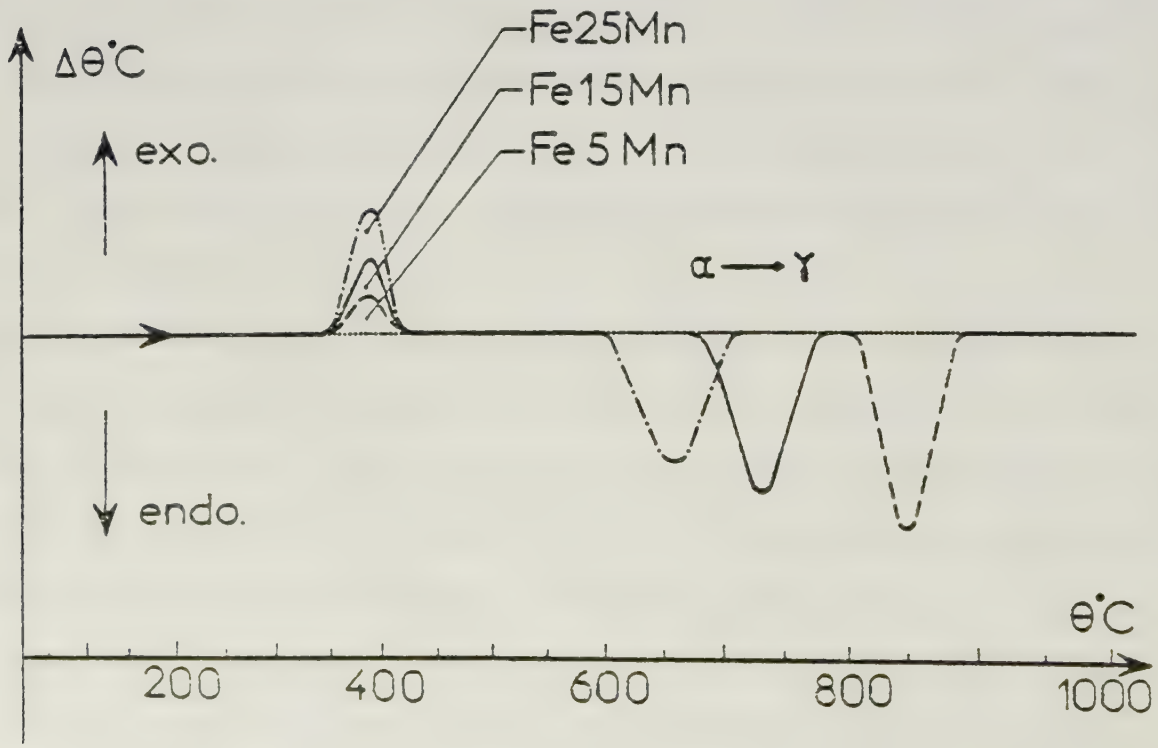


Fig. 99 : Courbes d'analyse thermique différentielle relatives à des mélanges de teneurs en manganèse égales à 5, 15 et 25 % pds.

à 5, 15 et 25 % Mn. En considérant les enthalpies de formation des différents composés de la réaction (1), le calcul thermodynamique indique d'ailleurs qu'à 298°K, on peut associer à cette réaction, une variation d'enthalpie : $\Delta H = -101,1$ kcal. mol^{-1} ; l'effet thermique associé à la réaction précitée est donc nettement visible quelles que soient les proportions respectives des deux éléments en présence. On remarquera, en outre, que l'amplitude du pic exothermique est plus importante quand la teneur en manganèse s'accroît, du fait du nombre accru de contacts entre granules de fer et de manganèse, ce qui entraîne un transfert d'oxygène plus conséquent. L'augmentation de volume associée à la formation d'oxyde de manganèse étant supérieure à la contraction consécutive à la réduction de l'oxyde de fer, le gonflement observé sur les courbes dilatométriques vers 350°C se trouve ainsi justifié (65).

Le deuxième gonflement qui intervient à partir d'environ 460°C résulte de l'oxydation continue du manganèse, comme on peut le vérifier sur la courbe thermogravimétrique réalisée sur les différents mélanges sous atmosphère d'argon "U" ; ce gaz contient, en effet, des traces de vapeur d'eau (5 vpm) et d'oxygène (5 vpm). Ce gonflement est observé également lorsque l'on opère sous hydrogène ; il se trouve ici exacerbé du fait que, sous argon, le frittage prépondérant débute à plus haute température ; par contre, sous hydrogène, il y a compétition entre ce gonflement et le frittage du mélange, lequel s'initie dès que la réduction de Fe_3O_4 s'est opérée. Notons toutefois, que si le transfert d'oxygène entre l'oxyde présent à la surface des granules de fer et le manganèse (par la réaction (1)) permet d'avoir un frittage précoce, son ampleur n'est pas suffisante pour masquer le gonflement précédemment évoqué.

Pour tous les alliages, la température seuil de frittage coïncide avec celle de la transformation de la magnétite (Fe_3O_4) en wüstite (FeO) : ceci résulte du fait que, dans les mélanges considérés, la proportion relative de fer est très importante. Ceci demeure encore valable dans le cas où l'on envisage l'éventuelle formation d'une couche d'oxyde mixte du type $(Fe,Mn)_3O_4$ à la surface des granules, si l'on admet que le manganèse peut diffuser en surface.

Dans la zone de températures chevauchant la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ du manganèse (730°C), il se produit divers phénomènes qui perturbent le frittage et qui sont d'origine KIRKENDALL. On peut noter l'évolution des courbes dilatométriques enregistrées sous argon dans cette zone de températures, comparativement à celles où l'atmosphère utilisée était réductrice (66). C'est la présence de l'oxyde de fer, exerçant un rôle prépondérant sur les processus diffusionnels, qui a pour conséquence de modifier l'allure de ces courbes.

Pour le mélange à 5 % Mn, le frittage se trouve ralenti dès la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ du manganèse par le développement d'un effet KIRKENDALL, alors que ce phénomène n'était pas perceptible lorsque l'on opérait sous atmosphère réductrice (H_2). Par ailleurs, dans le cas du mélange à 10 % Mn, le ralentissement du frittage, lié à l'effet KIRKENDALL entre Mn - α et Fe - α débute à une température nettement supérieure à celle observée lorsque l'on opère sous hydrogène ; notons toutefois qu'il intervient une légère reprise du frittage après ce ralentissement. En outre, il se développe un nouvel effet KIRKENDALL entre le Mn - β et le Fe - α, phénomène que nous n'avions pas observé lorsque l'atmosphère utilisée était de l'hydrogène.

Pour des teneurs comprises entre 12 et 25 % Mn, l'effet KIRKENDALL intervenant entre le Mn - α et le Fe - α provoque un net gonflement qui se développe jusqu'au point de transformation α → β du manganèse. Comme dans le cas de la teneur précédente, l'effet KIRKENDALL se manifeste également, sur les courbes dilatométriques à des températures plus élevées que celles que nous avons pu relever en opérant sous hydrogène. Ces faits démontrent amplement que la présence d'une pellicule d'oxyde (soit d'oxyde de fer Fe_3O_4 puis FeO, soit éventuellement d'oxyde mixte $(Fe,Mn)_3O_4$ puis (Fe,Mn)O) à la surface des granules de fer, ralentit, non seulement l'autodiffusion du fer mais aussi la diffusion du manganèse vers le fer. Ceci explique donc que l'effet KIRKENDALL ne se manifeste qu'à plus haute température.

D'autre part, pour ces mêmes mélanges contenant entre 12 et 25 % Mn, le gonflement d'origine KIRKENDALL intervenant entre le Mn - β et le Fe - α présente une ampleur moindre que lorsqu'il se produit entre le Fe - α et le Mn - α ; tel n'était pas le cas en opérant sous hydrogène, où l'effet KIRKENDALL se développant entre le Mn - β et le Fe - α était plus important que celui intervenant avant la transformation α → β du manganèse. Ce fait résulte de ce que le coefficient de diffusion du Mn - β au travers du protoxyde de fer (ou éventuellement (Fe, Mn)O) doit être inférieur à celui du Mn - α au travers de ce même oxyde.

Le frittage, par diffusion en volume en phase austénitique, est activé par la présence du manganèse qui inhibe la croissance des grains lors de la transformation α → γ de l'alliage. Néanmoins, le retrait total acquis par l'échantillon est moindre lorsque celui-ci est traité sous argon,que sous hydrogène.

IV - 3 - Comportement au frittage des mélanges pulvérulents fer-carbone sous atmosphère protectrice d'argon

Pour cette étude, nous avons considéré trois teneurs différentes en carbone : 0,4 - 1,2 et 2 % pds. Celles-ci correspondent respectivement à un acier hypoeutectoïde, à un acier hypereutectoïde et à un acier dont la teneur en carbone est à la limite maximale de la solubilité de cet élément dans la solution solide austénitique.

Nous avons principalement basé nos essais sur les techniques dilatométrique et thermogravimétrique ; de plus, nous avons utilisé d'autres méthodes expérimentales telles que l'analyse thermique différentielle et la thermomagnétométrie afin de préciser certains faits expérimentaux intervenant lors du frittage de tels mélanges.

IV - 3 - 1 - Etude dilatométrique

L'observation des courbes dilatométriques (fig. 100), permet de noter les principales évolutions suivantes, en fonction de la température :

- léger gonflement vers 385°C dont l'importance croît en fonction de l'ajout en carbone,
- le frittage débute très progressivement entre 490 et 560°C, température à partir de laquelle il s'accélère notablement (cette température correspondant à la transformation de l'oxyde Fe_3O_4 en FeO),
- le retrait se poursuit continuement au-delà de la température précédemment citée jusqu'à la transformation $\alpha \rightarrow \gamma$; par ailleurs, on peut noter un certain ralentissement de la densification vers 630°C,

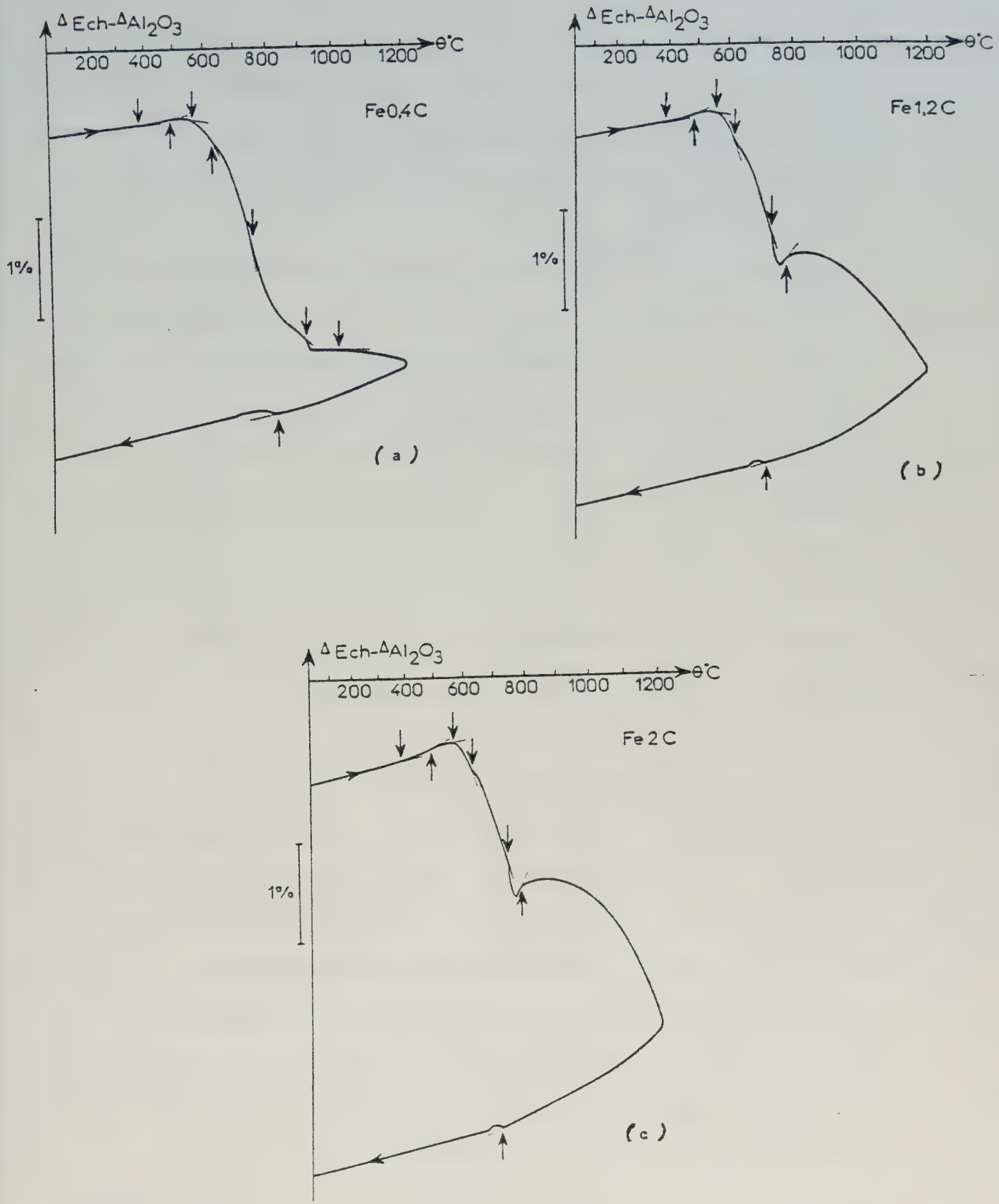


Fig. 100 : Courbes dilatométriques anisothermes obtenues pour les mélanges Fe - C de teneurs en carbone égales à 0,4 - 1,2 et 2 % pds.

- en outre, dans le cas des mélanges à 1,2 et 2 % pds C, on peut mettre en évidence, successivement : une contraction entre 740 et 765°C, puis une expansion, elle-même suivie immédiatement par un frittage notable débutant aux alentours de 785°C,
- par contre, pour le mélange le moins chargé en carbone (0,4 % pds), il se produit, à cette même température de 740°C, non pas une contraction, mais un ralentissement du frittage jusqu'au point de transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ du fer : cette dernière se traduit par la contraction classique suivie de l'arrêt transitoire du frittage, ce dernier ne reprenant très faiblement qu'à compter d'environ 1000°C,
- au cours du refroidissement, on note une seule anomalie traduisant la transformation eutectoïde de l'alliage à partir de 720°C.

IV - 3 - 2 - Etude thermogravimétrique

Les cycles thermogravimétriques ont été effectués, jusqu'à une température de 1000°C, sous atmosphère dynamique d'argon "U", à partir de comprimés mis en forme dans les mêmes conditions que ceux utilisés lors des essais dilatométriques. Les courbes obtenues dans de telles conditions expérimentales (fig. 101) sont d'allure similaire ; elles mettent en évidence les faits suivants :

- légère perte de masse s'initiant vers 490°C,
- à compter d'environ 560°C (température de la transformation de l'oxyde Fe_3O_4 en FeO), cette perte de masse s'accentue brutalement,
- ralentissement très notable de la perte massique intervenant dès 630°C,

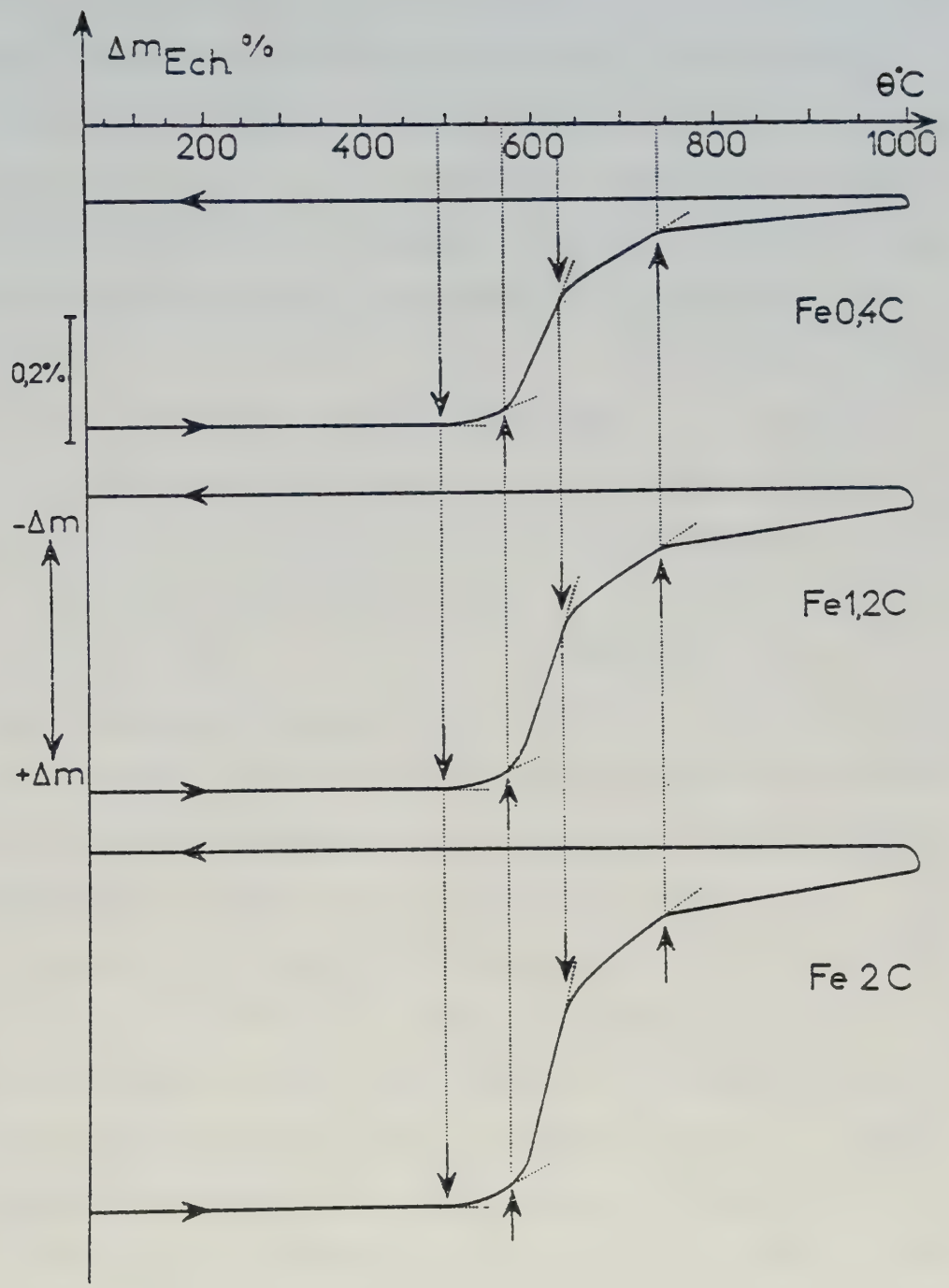


Fig. 101 : Courbes thermogravimétriques enregistrées sur des mélanges Fe - C de teneurs en carbone égales à 0,4 - 1,2 et 2 % pds .

- à compter d'une température de l'ordre de 740°C, la courbe thermogravimétrique présente un net changement de pente et elle tend vers une asymptote horizontale au fur et à mesure que la température s'élève,
- par ailleurs, l'ampleur des pertes de masse s'accroît nettement en fonction du pourcentage pondéral en carbone des échantillons,
- en outre, on ne constate aucune variation de masse au cours du refroidissement, ce que traduit l'horizontalité de la courbe enregistrée.

IV - 3 - 3 - Discussion

L'analyse détaillée des courbes dilatométriques et thermogravimétriques nous permet de noter une bonne corrélation entre les divers phénomènes mis en évidence par ces deux méthodes.

Le premier gonflement, intervenant en dilatométrie vers 385°C et qui s'accentue quand la teneur en carbone croît, est lié à l'action spécifique de cet élément lors de la mise en forme de l'échantillon. En effet, le carbone étant un matériau lubrifiant, celui-ci exerce un rôle très important, et favorable, sur la compressibilité des mélanges de poudres ; par ailleurs, lors du compactage, le fait que le carbone se déforme aisément doit avoir comme conséquence qu'une partie de l'espace situé entre les granules soit comblé par ce dernier. Par suite, lors du chauffage ultérieur du comprimé, l'air emprisonné ne peut totalement s'évacuer par la porosité ouverte ; le coeur de l'échantillon est alors le siège de tensions internes provoquées par l'expansion thermique de l'air retenu prisonnier, d'où le gonflement parasite intervenant à basse température.

Si le frittage du fer pur n'intervient qu'à 560°C lorsque l'on opère sous argon, il débute ici à plus basse température, soit 490°C. A cette même température, on peut également mettre en évidence une légère perte de masse sur les courbes thermogravimétriques. Ainsi, le carbone exerce également un rôle spécifique sur le frittage des agglomérés : en effet,cet élément se combine avec l'oxyde de fer suivant la réaction :

$$Fe_3O_4 + 2\ C \rightarrow 3\ Fe + 2\ CO_2 \qquad (1)$$

Cette réaction permet d'interpréter, d'une part la perte de masse, d'autre part le frittage précoce :

- la perte de masse résulte de l'élimination du carbone sous forme de CO_2,
- le frittage intervenant vers 490°C est lié à l'apparition d'un certain nombre de contacts Fe / Fe.

A une température de l'ordre de 560°C intervient la transformation de la magnétite (Fe_3O_4) en wüstite (FeO) ; la réaction (1) cesse donc et laisse place à la réaction suivante :

$$2\ FeO + C \rightarrow 2\ Fe + CO_2 \qquad (2)$$

L'accélération brutale de la perte de masse, observée à compter de 560°C, doit être associée à la cinétique beaucoup plus rapide de la réaction (2) par rapport à celle de la réaction (1). En outre, une étude antérieure (67) a montré, par analyse des gaz libérés à cette température, qu'il ne se formait pas de monoxyde de carbone (CO) dans de telles conditions opératoires ; de ce fait, la réduction de l'oxyde de fer (FeO) se produit seulement par la réaction (2).

Au-delà de 560°C, le frittage provoque la fermeture progressive de la porosité ; l'élimination du dioxyde de carbone (CO_2) résultant de la réaction (2) devient de plus en plus difficile ; à l'intérieur des pores la pression gazeuse augmente,

ce qui a pour conséquence :

- d'une part, de ralentir la cinétique de la réduction chimique d'où la diminution constatée de la perte de masse au-delà de 630°C,
- d'autre part, de perturber le retrait à cette même température.

Avant que la température de 740°C soit atteinte, le carbone se trouvait principalement à l'état libre du fait de la solubilité limitée de cet élément au sein de la ferrite (celle-ci étant dès le départ pratiquement saturée en cet élément : 500 ppm). A 740°C, cet état de fait va brusquement évoluer dès l'apparition des premiers germes de la solution solide γ ; en effet, cette phase peut dissoudre une quantité beaucoup plus notable de carbone que la phase α. Le carbone libre va donc rapidement se dissoudre dans la structure austénitique, ce qui se traduit sur les courbes dilatométriques par une nette contraction pour les deux mélanges titrant 1,2 et 2 % pds C ; par contre, pour le mélange à 0,4 % pds C, cette contraction est moins visible et le retrait se poursuit jusqu'à la transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ du fer pur du fait que demeure toujours présente une certaine proportion de fer pur et/ou de solutions solides α peu chargées en soluté. De plus, la perte de masse devient moins rapide à partir de cette température, ce qui confirme également la brusque mise en solution du carbone au sein de la solution solide γ, phénomène qui a également pour conséquence de réduire notablement l'importance de la réaction (2).

Pour les deux alliages contenant 1,2 et 2 % pds C, l'expansion observée au-delà de 765°C traduit la dilatation thermique de la phase austénitique ; ultérieurement, le frittage observé à partir de 785°C est rendu possible grâce à l'effet

exercé par le carbone sur la taille moyenne des grains formés en phase γ ; par contre, pour la teneur de 0,4 % pds C, cet effet est moins sensible et on observe plus nettement l'arrêt transitoire du frittage en phase austénitique.

IV - 3 - 4 - Etude par analyse thermique différentielle

Afin de mieux caractériser certains des phénomènes observables aussi bien en dilatométrie qu'en thermogravimétrie, nous avons effectué des essais d'analyse thermique différentielle pour les différentes additions de carbone. La figure 102 représente l'enregistrement effectué, lors du chauffage, d'un échantillon de fer pur. Nous pouvons y noter essentiellement deux évolutions :

- un pseudo pic à 770°C correspondant à la variation de chaleur spécifique associée à la transformation magnétique ferro → para du fer,
- un pic endothermique dont le début correspond à une température de l'ordre de 908°C. Ce pic traduit la chaleur latente de la transformation α → γ.

Sur cette même figure 102, sont également reportés les enregistrements réalisés pour les mélanges contenant respectivement 0,4 - 1,2 et 2 % pds C (courbes b, c, d). Deux pics endothermiques sont nettement décelables sur chacune de ces courbes, et ils apparaissent à la même température quelle que soit la teneur en carbone considérée :

- le premier de ces pics débute à une température de l'ordre de 560°C, température où l'on observe, d'une part le début de frittage notable en dilatométrie, et d'autre part, une perte de masse conséquente en thermogravimétrie ; ce pic traduit la chaleur absorbée par l'échantillon lors de la réduction

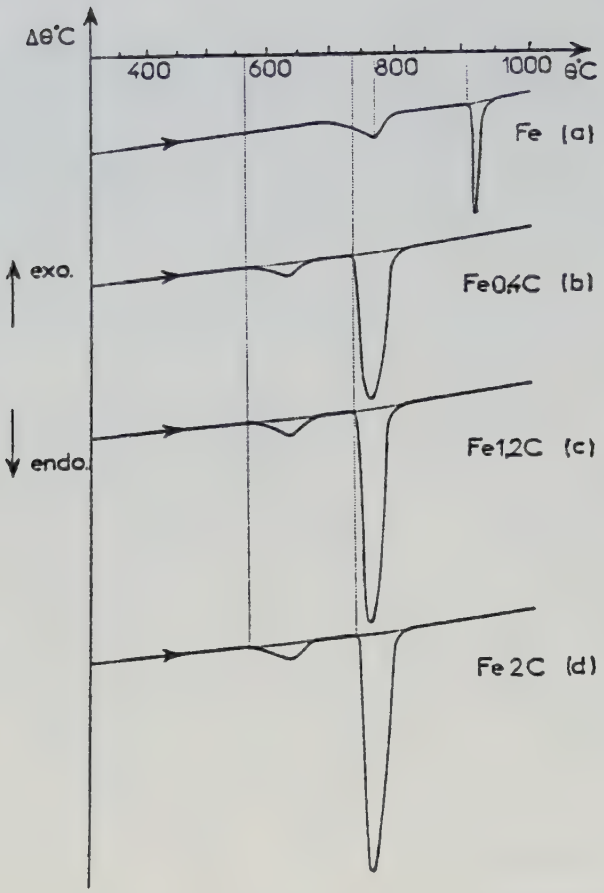


Fig. 102 : Courbes d'analyse thermique différentielle d'un échantillon de fer pur et de mélanges contenant respectivement 0,4 - 1,2 et 2 % pds C.

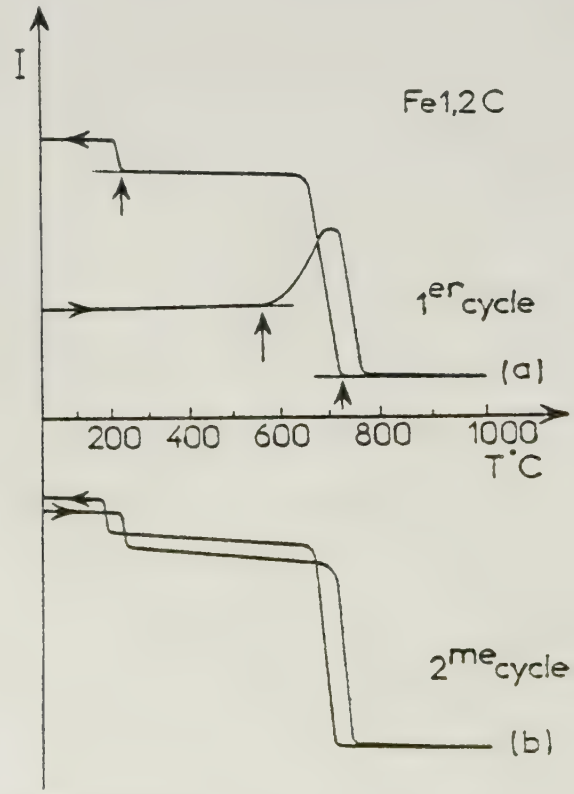


Fig. 103 : Courbes thermomagnétométriques au cours du 1° et 2° cycle réalisées sur le mélange comportant 1,2 % pds C.

du protoxyde de fer par le carbone (réaction 2),

- le deuxième pic se développe à 740°C et traduit la chaleur absorbée par l'échantillon lors de la transformation de la solution solide α en austénite. Cette température reste rigoureusement la même pour les trois teneurs en carbone ; en effet, l'apparition des premiers cristaux de la phase γ provoque une mise en solution presque immédiate du carbone au sein de celle-ci, ce qui entraîne une évolution rapide de la structure α en structure γ. De plus, nous pouvons noter que l'amplitude de ce pic est sensiblement plus conséquente que celle du pic associé à la transformation α → γ du fer pur, et qu'elle croît en fonction de la teneur en carbone.

IV - 3 - 5 - Etude thermomagnétométrique

La figure 103 courbe-a montre l'évolution de l'intensité d'aimantation au cours d'un cycle thermomagnétométrique réalisé sur le mélange comportant 1,2 % pds C. Au cours du chauffage, on observe une augmentation de l'intensité d'aimantation à partir de 560°C (température où débute le frittage en dilatométrie) laquelle est associée au début de formation de ponts entre granules. Ensuite, la chute brutale de l'intensité d'aimantation est liée à la transformation de Curie du mélange.

Au cours du refroidissement, on observe une première augmentation importante de l'intensité d'aimantation, qui peut être attribuée à la transformation eutectoïde de l'alliage, puis une deuxième augmentation (d'amplitude plus limitée) intervenant vers 200°C qui est reliée à la transformation magnétique de la cémentite, (mise en évidence par radiocristallographie et micrographie).

Lors du second cycle (fig. 103 courbe-b), on note successivement au chauffage, le point de Curie de la cémentite, à 220°C, puis celui de la transformation eutectoïde. Au cours du refroidissement, on observe les transformations inverses avec une faible hystérèse.

IV - 4 - Comportement au frittage des mélanges pulvérulents manganèse-carbone sous atmosphère protectrice d'argon

Pour cette étude, les teneurs en carbone retenues sont celles déjà considérées lors de l'étude du système fer-carbone, à savoir : 0,4 - 1,2 et 2 % pds C. Afin de faciliter l'interprétation du comportement au frittage de ces mélanges, nous avons été amené à considérer tout d'abord, le diagramme d'équilibre Mn - C. La figure 104 représente le diagramme reproduit par HANSEN (17) ; la solubilité du carbone au sein du manganèse - α est relativement importante (de l'ordre de 1 % pds à 820°C) ; par ailleurs, les alliages contenant moins de 2 % pds C donnent lieu aux évolutions structurales suivantes :

- une transformation péritectique : liq + $\delta \rightarrow \gamma$ à 1235°C (la composition péritectique étant de l'ordre de 0,2 % pds C),
- une transformation péritectoïde : $\gamma + \beta \rightarrow \alpha$ à 857°C (la composition péritectoïde étant voisine de 0,95 % pds C),
- une transformation eutectoïde : $\gamma \rightarrow \alpha + Mn_{23}C_6$ à 820°C (la composition eutectoïde étant sensiblement de 1,35 % pds C),

Ce diagramme d'équilibre (Mn-C) a également été étudié par BENZ et ELLIOTT (68) ; ce diagramme (fig. 105) diffère quelque peu de celui proposé par HANSEN (17) ; en effet, nous pouvons noter les divergences suivantes, en particulier en ce qui concerne les alliages contenant moins de 2 % pds C :

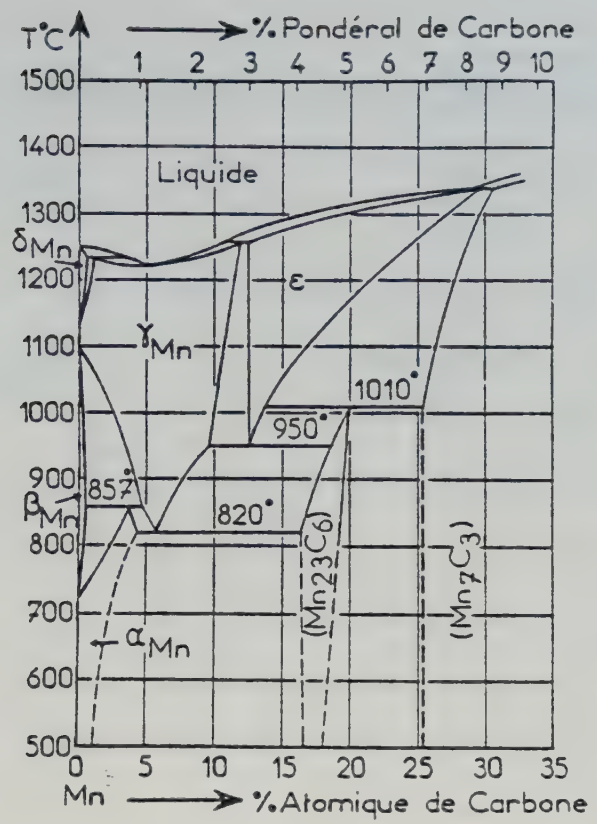


Fig. 104 : Diagramme d'équilibre Mn - C d'après HANSEN.

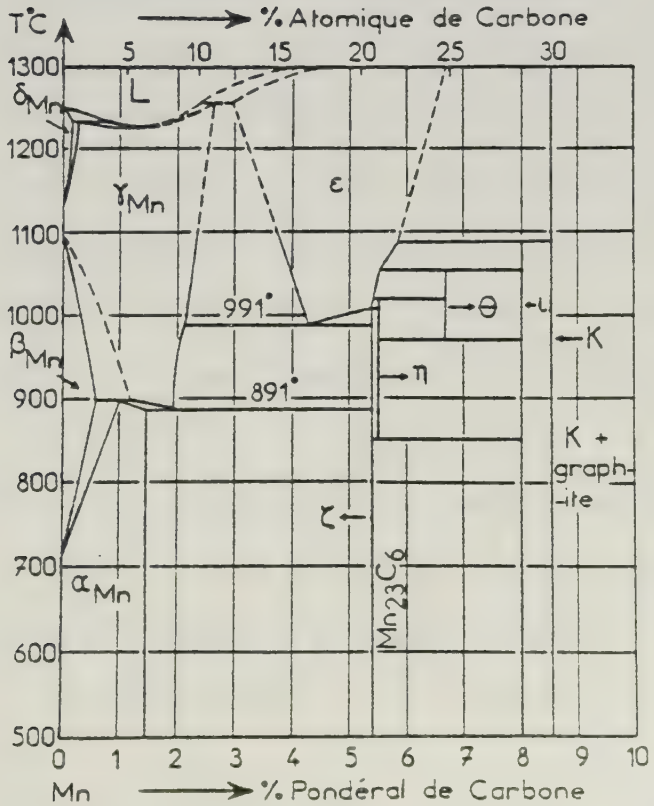


Fig. 105 : Diagramme d'équilibre Mn - C d'après BENZ et ELLIOTT.

- les limites de solubilité du carbone au sein du Mn - α et du Mn - β sont plus élevées, à savoir : 1,5 % pds C à 890°C et à 0,5 % pds C à 900°C,
- la transformation péritectoïde se produit à 900°C, donc à une température plus élevée que celle indiquée dans le diagramme de HANSEN (17),
- la transformation eutectoïde intervient à 890°C, soit 70°C au-dessus de la température que l'on peut relever pour la même transformation sur le diagramme de HANSEN (17).

Nous avons principalement basé nos essais sur les techniques dilatométrique , thermogravimétrique et l'analyse thermique différentielle.

IV - 4 - 1 - Etude dilatométrique

L'évolution dimensionnelle des comprimés (Mn-C) en fonction de la température (fig. 106) permet de mettre en évidence deux types de comportement , suivant la teneur en carbone :
- un premier comportement dans le cas des mélanges faiblement chargés en carbone : mélange à 0,4 % pds C par exemple,
- un deuxième type de comportement en ce qui concerne les mélanges plus chargés en manganèse : cas des mélanges à 1,2 et 2 % pds C.

La figure 106-a représente la courbe dilatométrique enregistrée à partir d'un mélange à 0,4 % pds C : celle-ci est sensiblement similaire à celle enregistrée à partir du manganèse pur ; nous pouvons y noter les évolutions suivantes :

Durant le chauffage :
- un gonflement progressif débutant vers 470°C,
- un retrait, s'initiant à une température de l'ordre de 590°C,

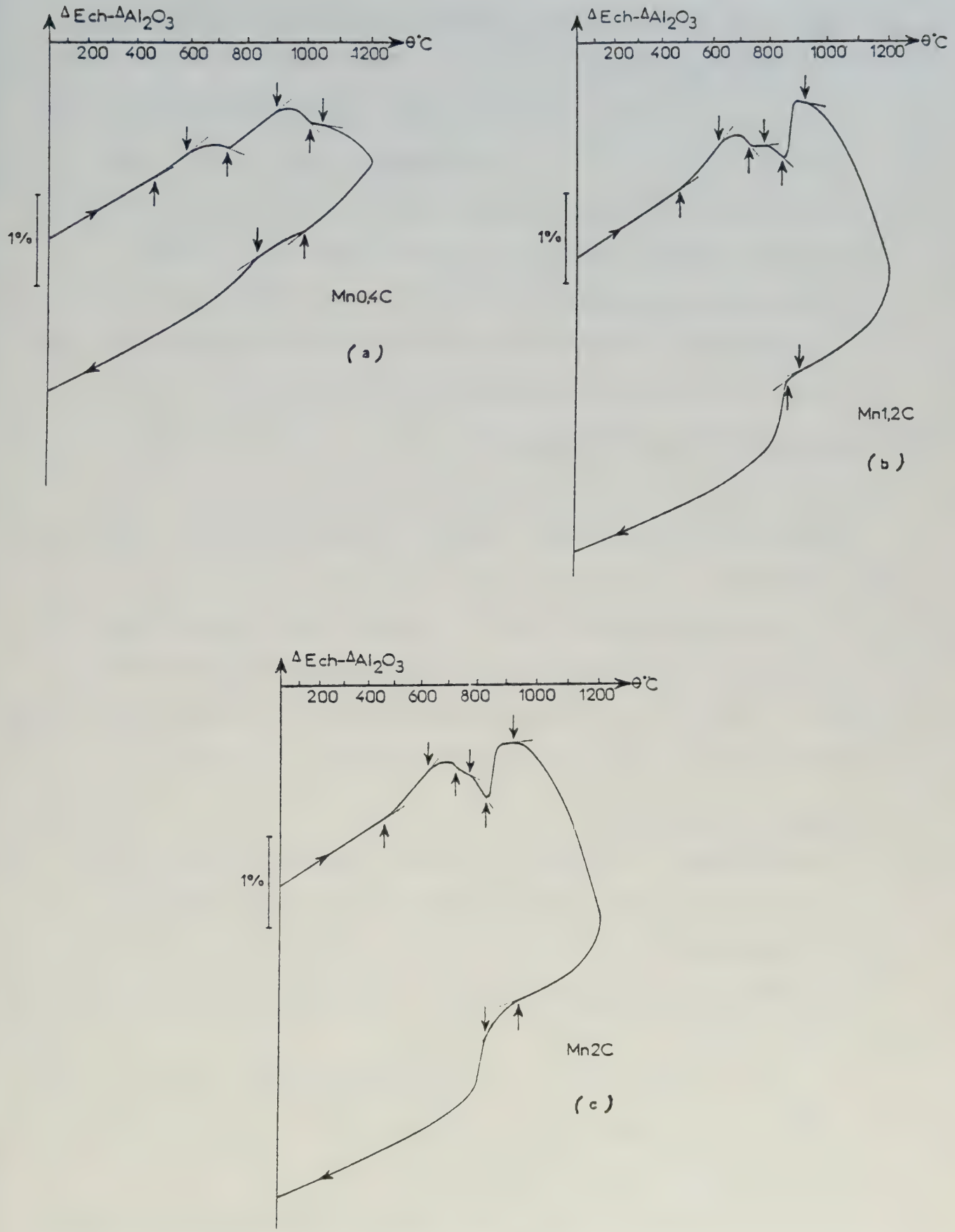


Fig. 106 : Courbes dilatométriques anisothermes obtenues pour les mélanges Mn-C de teneurs en carbone égales à 0,4 - 1,2 et 2 % pds.

qui s'achève vers 730°C, température de la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ du manganèse,

- à compter de 730°C, une expansion caractéristique de la dilatation thermique de l'échantillon,
- un retrait relativement important à partir d'environ 900°C, qui est transitoirement perturbé à partir de 1010°C,
- une reprise progressive du retrait dès 1050°C, qui va en s'accentuant au fur et à mesure que l'on s'approche de la température maximale programmée (1200°C).

Au cours du refroidissement :

- une expansion débutant vers 990°C,
- une contraction étalée à compter d'une température de l'ordre de 835°C.

Les figures 106 b et c, par ailleurs, représentent les courbes dilatométriques enregistrées à partir des mélanges à 1,2 et 2 % pds C. Le comportement de ces deux mélanges est analogue ; on note les évolutions suivantes :

Durant le chauffage :

- un gonflement progressif à compter d'environ 470°C, dont l'importance s'accroît en fonction de la teneur croissante en carbone,
- un début de retrait vers 620°C (1,2 % pds C) et vers 630°C (2 % pds C),
- à 730°C (température de la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ du manganèse), un net ralentissement du retrait ; celui-ci est plus marqué pour la teneur de 1,2 % pds C,
- le retrait reprend vers 780°C, pour s'interrompre brutalement vers 845°C : l'échantillon devient alors le siège d'une expansion très importante,

- à 925°C, le retrait reprend à nouveau et il se poursuit de façon progressivement croissante jusqu'à la température maximale programmée (1200°C),

Au cours du refroidissement :

- pour le mélange à 1,2 % pds C, on note une première contraction de faible importance vers 900°C, immédiatement suivie d'une seconde d'ampleur plus notable à partir de 865°C,
- pour le mélange à 2 % pds C, on observe une première contraction beaucoup plus étalée entre 945 et 830°C, d'amplitude non négligeable suivie d'une deuxième d'importance comparable.

IV - 4 - 2 - Etude par analyse thermique différentielle

Afin de préciser l'origine de certains des phénomènes qui se manifestent sur les courbes dilatométriques, nous avons été amené à enregistrer (pour chaque mélange) une courbe d'analyse thermique différentielle dans des conditions expérimentales analogues à celles utilisées lors de l'étude dilatométrique.

La figure 107 représente (à titre d'exemple) la courbe obtenue au chauffage à partir d'un comprimé comportant 1,2 % pds C. On distingue quatre pics endothermiques successifs :

- le premier est très étalé ; il débute à une température de l'ordre de 470°C, température où l'on observe en dilatométrie un gonflement progressif de l'échantillon,
- le second pic s'initie vers 730°C, et il correspond à la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ du manganèse ; à cette température les courbes dilatométriques révèlent, soit un ralentissement du frittage (pour les mélanges à 1,2 et 2 % pds C), soit une interruption temporaire du retrait pour le mélange comportant 0,4 % pds C,

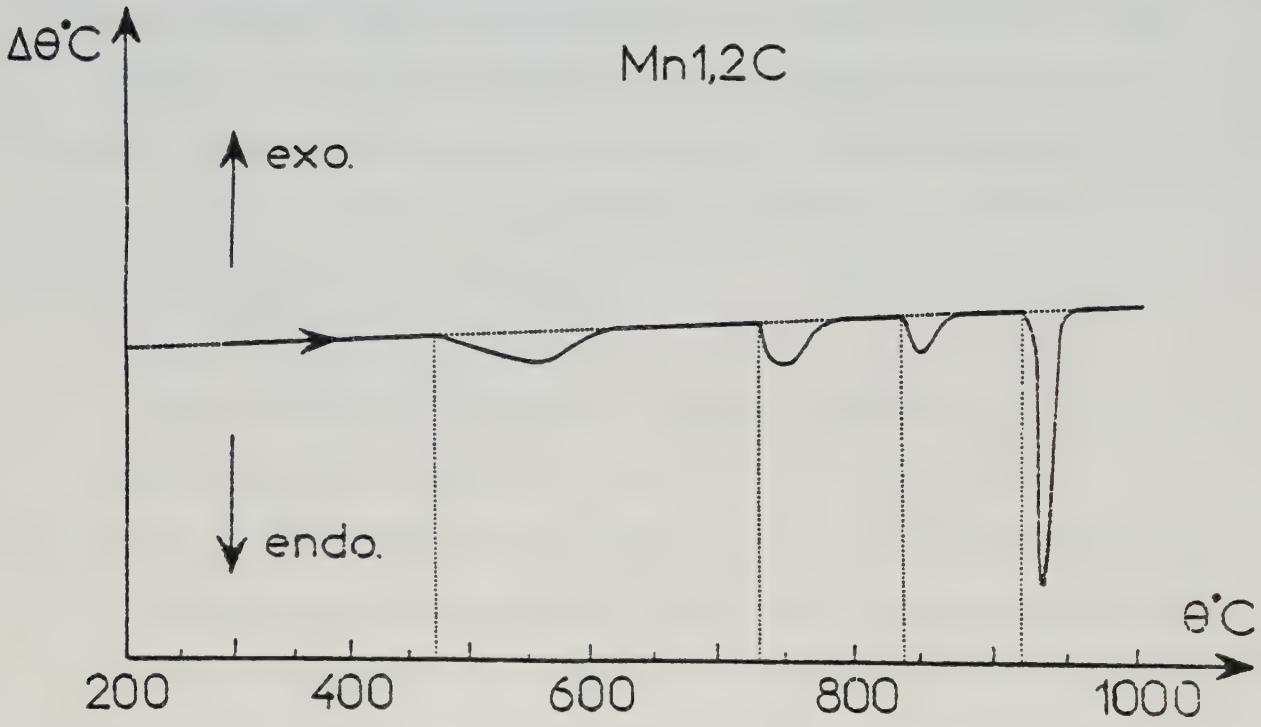


Fig. 107 : Courbe d'analyse thermique différentielle obtenue au chauffage à partir d'un mélange Mn - C comportant 1,2 % pds C.

- le troisième pic commence dès 840°C ; à cette même température nous avons noté, en dilatométrie, une forte expansion dans le cas des comprimés contenant 1,2 et 2 % pds C,
- le dernier pic, beaucoup plus fortement endothermique, intervient à une température de l'ordre de 920°C ; nous avons signalé précédemment que le frittage reprend de façon de plus en plus notable dès cette température et qu'il se poursuit sans autre perturbation en fonction de la température croissante.

IV - 4 - 3 - Discussion

Dans le domaine des températures situées en-dessous de celle correspondant à la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ du manganèse (730°C), les courbes dilatométriques obtenues pour les diverses teneurs en carbone sont d'allure similaire. Le gonflement intervenant vers 470°C (et dont l'amplitude croît avec la teneur en carbone) correspond sur la courbe d'analyse thermique différentielle à un pic très étalé. Compte tenu du fait que la solubilité du carbone au sein de la solution solide Mn_α est relativement importante, et qu'à ces températures, le diagramme d'équilibre ne prévoit aucune transformation, nous pouvons donc relier ces effets thermiques et dimensionnels à la mise en solution du carbone au sein de cette solution solide. De plus, cette mise en solution déplace la température à laquelle se manifeste le début du retrait du manganèse ; c'est ainsi que l'on relève une température de l'ordre de 590°C pour 0,4 % pds C, et d'environ 630°C pour 2 % pds C ; par contre, pour le manganèse pur, nous avons noté précédemment, que la température seuil de frittage était de l'ordre de 400°C.

A la température de la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ du manganè-

se (730°C), le comportement du mélange à 0,4 % pds C est similaire à celui du manganèse pur ; en effet, la teneur en carbone est alors trop limitée pour que puisse se former une quantité appréciable de solution solide α : l'arrêt du retrait est donc lié à la persistance de manganèse α pur qui subit donc la transformation allotropique $\alpha \rightarrow \beta$. Par contre, dans le cas des teneurs de 1,2 et 2 % pds C, il se forme une quantité notable de solution solide α_{Mn} ; la proportion de manganèse pur qui subsiste à cette température (et qui est mise en évidence par le pic endothermique correspondant à cette transformation $\alpha \rightarrow \beta$), est relativement faible et, de ce fait le frittage de la solution solide α_{Mn} est de moins en moins perturbé.

Pour la teneur de 0,4 % pds C, il se produit une reprise du retrait à partir de 900°C, domaine d'existence des solutions solides β_{Mn}, lequel est perturbé lors de la transformation $\beta_{Mn} \rightarrow \gamma_{Mn}$. En phase γ le retrait, à nouveau important, correspond à un frittage s'effectuant par diffusion en volume.

Pour les teneurs de 1,2 et 2 % pds C, le retrait reprend vers 780°C pour s'interrompre brutalement à une température d'environ 845°C ; à cette température, l'échantillon se trouve être le siège, d'une part d'une forte expansion, d'autre part d'une réaction endothermique. Ces comportements laissent à penser que se produit une réaction invariante ; de fait l'examen du diagramme d'équilibre Mn-C proposé par HANSEN (17) indique qu'au cours de la montée en température une partie de la solution solide α s'enrichit progressivement en carbone ; lorsque le palier eutectoïde (à 820°C sur ce diagramme d'équilibre) est atteint la solution solide γ commence à se former cette dernière peut dissoudre une quantité de carbone nettement

supérieure à celle de la solution solide α, et ce phénomène donne lieu à une transformation rapide $\alpha \rightarrow \gamma$, qui s'accompagne de la forte expansion observée sur les deux courbes dilatométriques (1,2 et 2 % pds C).

A plus haute température - vers 920°C - on observe, sur la courbe d'analyse thermique différentielle, un pic fortement endothermique. L'examen du diagramme d'équilibre proposé par BENZ et ELLIOTT indique qu'à cette tempéraure existe un palier péritectoïde (celui-ci est situé à une température nettement inférieure (857°C) sur le diagramme d'équilibre proposé par HANSEN). Une partie de la solution solide α_{Mn} toujours présente à cette température, va donc se transformer en solutions solides β_{Mn} et γ_{Mn} par la réaction péritectoïde :

$$\alpha_{Mn} \rightarrow \beta_{Mn} + \gamma_{Mn}$$

A l'issue de cette transformation, la grande majorité de l'alliage est sous forme de solution solide γ_{Mn} ; c'est donc le frittage (par diffusion en volume au sein de cette phase) que traduit la courbe dilatométrique (1,2 et 2 % pds C) entre 920°C et la température maximale programmée.

Au cours du refroidissement, les alliages évoluent différemment suivant leur teneur en carbone, comme l'indique les diagrammes d'équilibre :

- pour une teneur de 0,4 % pds C, on note en dilatométrie, vers 990°C, une expansion qui peut être attribuée à la transformation $\gamma_{Mn} \rightarrow \beta_{Mn}$; puis, vers 835°C, la contraction observée correspond à la transformation $\beta_{Mn} \rightarrow \alpha_{Mn}$. Cet alliage ne subit donc pas, au cours de son refroidissement, de transformation du type péritectoïde : ce qui est en accord avec le diagramme proposé par BENZ et ELLIOTT (68) (alors que ce-

lui proposé par HANSEN (17) prévoyait une évolution du type précité),

- pour une teneur de 1,2 % pds C, la légère contraction intervenant vers 900°C doit traduire la transformation progressive de la solution solide γ_{Mn} en solution solide α_{Mn} ; on relève ensuite une forte contraction qui correspond à la réaction eutectoïde :

$$\gamma_{Mn} \rightarrow \alpha_{Mn} + Mn_{23}C_6$$

- pour le mélange à 2 % pds C, la contraction très étalée qui débute vers 945°C correspond, selon le diagramme de BENZ et ELLIOTT, à la précipitation de $Mn_{23}C_6$. A une température d'environ 830°C, il se produit une brusque contraction associée à la réaction eutectoïde $\gamma_{Mn} \rightarrow \alpha_{Mn} + Mn_{23}C_6$.

IV - 4 - 4 - Etude thermogravimétrique

Nous avons effectué un cycle thermogravimétrique pour chaque teneur en carbone considérée, afin d'étudier l'influence de l'addition de cet élément sur la cinétique de l'oxydation du manganèse sous atmosphère non réductrice d'argon.

La figure 108 rassemble les enregistrements obtenus à partir des mélanges à 0,4 - 1,2 et 2 % pds C. L'allure générale de ces courbes est similaire et traduit l'oxydation continue du manganèse ; on constate parallèlement qu'il ne se produit pas de réduction de l'oxyde de manganèse par le carbone. Toutefois, on note que le gain de masse de l'échantillon est moins important lorsque la teneur en carbone augmente, du fait que le manganèse peut dissoudre une quantité notable de carbone en son sein, ce qui conduit à la formation (à une température relativement basse) d'une solution solide

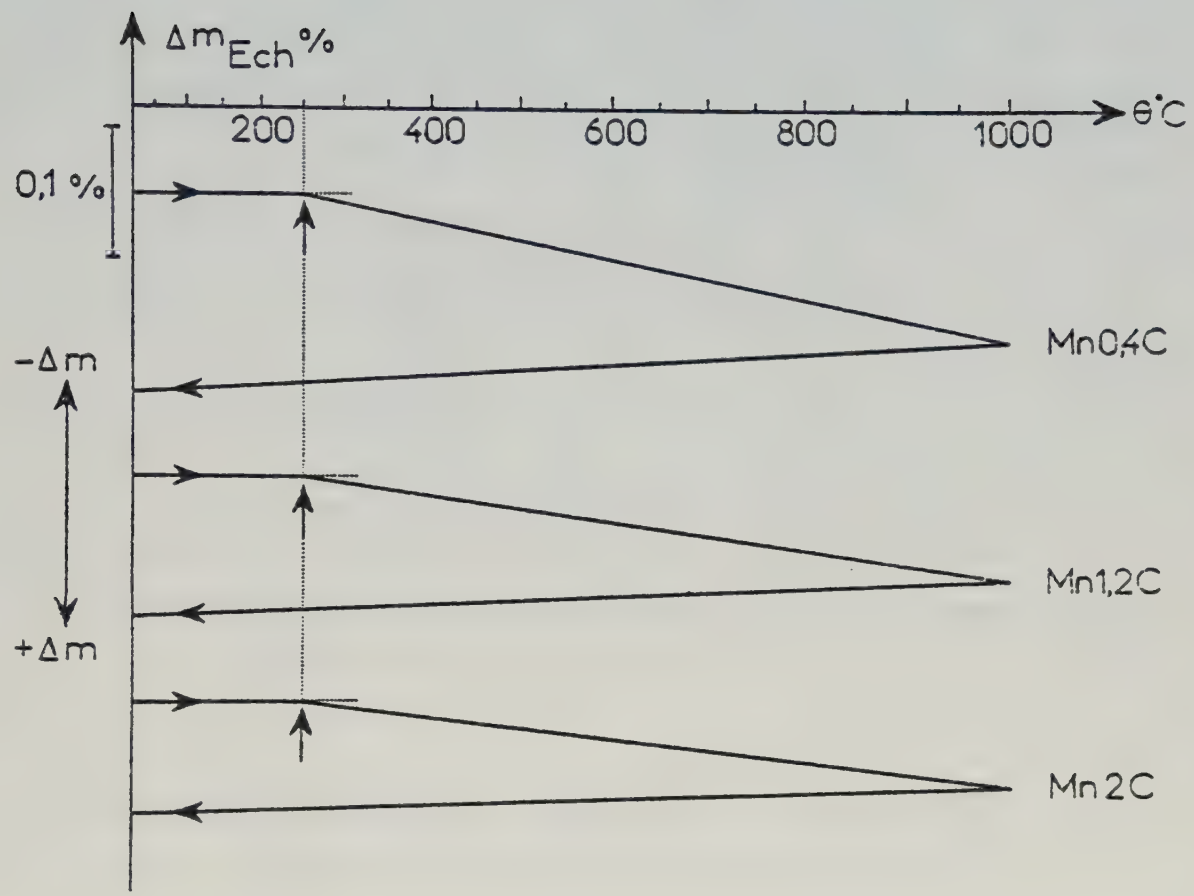


Fig. 108 : Courbes thermogravimétriques enregistrées sur des mélanges Mn-C de teneurs en carbone égales à 0,4 - 1,2 et 2 % pds.

de carbone dans le manganèse α. Cette baisse de gain de masse doit être associée à une réactivité plus faible vis à vis de l'oxydation (par l'oxygène contenu dans l'argon : 5 vpm) de cette solution solide par rapport à celle que présente le manganèse pur.

En résumé de cette étude du comportement des mélanges (Mn + C), il ressort que le carbone exerce deux effets principaux au cours du frittage :

- d'une part, le carbone peut se dissoudre en quantité notable au sein du manganèse α à partir de températures relativement peu élevées,
- d'autre part, le carbone provoque une régression de la cinétique de l'oxydation du manganèse.

Nous allons voir que ces deux effets vont jouer un rôle prépondérant lors du frittage de mélanges ternaires (Fe + Mn + C).

IV - 5 - Comportement au frittage des mélanges pulvérulents Fe - Mn - C sous atmosphère protectrice d'argon

Pour cette étude, les teneurs en manganèse retenues sont similaires à celles des alliages utilisés industriellement ; d'autre part, les teneurs en carbone choisies sont identiques à celles déjà considérées lors de l'étude des mélanges binaires Fe + C et Mn + C (soit : 0,4 - 1,2 et 2 % pds C).

En premier lieu, nous avons été amené à considérer le diagramme d'équilibre Fe - Mn - C afin d'interpréter les faits expérimentaux intervenant lors du frittage de tels mélanges.

La figure 109 représente la section verticale, correspondant à 1 % pds C, du diagramme d'équilibre Fe - Mn - C (69).

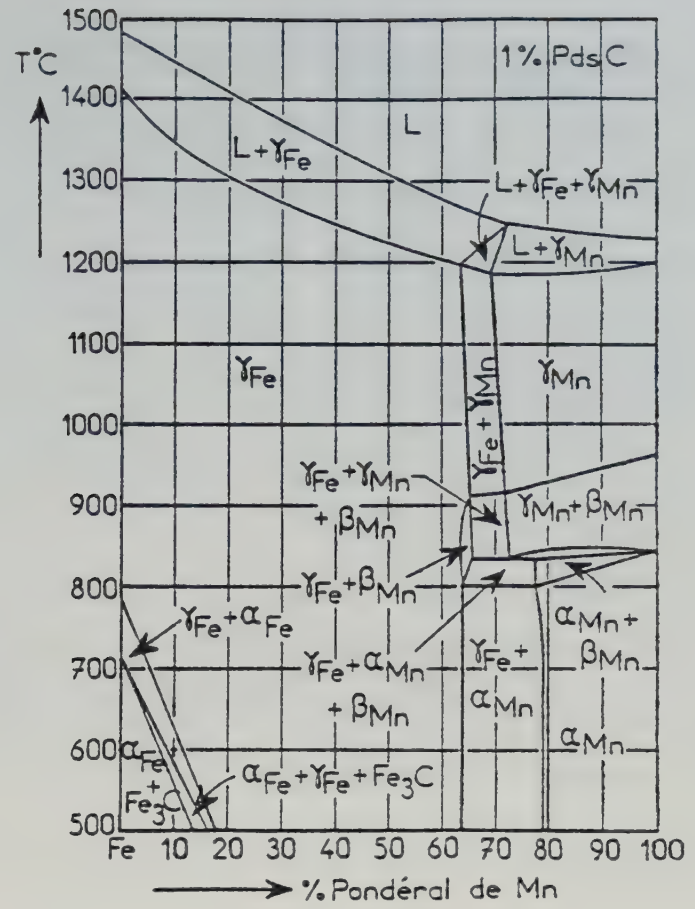


Fig. 109 : Section verticale correspondant à 1 % pds C, du diagramme d'équilibre Fe - Mn - C.

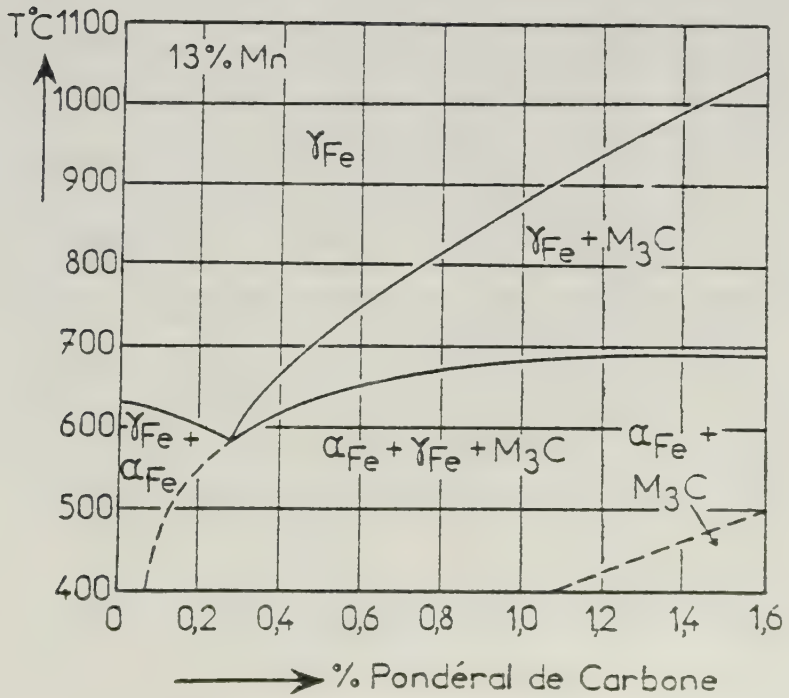


Fig. 110 : Section verticale à 13 % pds Mn du diagramme d'équilibre Fe - Mn - C.

L'examen de cette figure indique qu'une teneur de carbone de l'ordre de 1 % pds ne modifie pas de façon notoire le tracé du diagramme d'équilibre Fe - Mn jusqu'à 55 % pds Mn. Notons toutefois que, pour des teneurs en manganèse plus élevées, le carbone augmente le domaine de stabilité de l'austénite et modifie l'étendue des domaines d'existence de phases riches en manganèse. En outre, la possibilité de formation du carbure de fer Fe_3C du côté riche en fer est d'une importance technologique considérable.

La section verticale à 13 % pds Mn (14) du diagramme Fe - Mn - C (fig. 110) présente un intérêt particulier ; en effet, cette teneur en manganèse correspond à celle des aciers Hadfield. L'examen de ce diagramme révèle, d'une part l'existence du carbure mixte $(Fe,Mn)_3C$, d'autre part que l'étendue du domaine austénitique est considérablement accrue par l'addition de manganèse.

A titre complémentaire les figures 111 a et b représentent des sections isothermes à 600 et 1000°C (14) du diagramme ternaire Fe - Mn - C. Enfin, il nous a paru intéressant de reproduire ici le diagramme T.T.T. (70) d'un acier industriel (Z 120 M 12), à défaut de pouvoir disposer du diagramme T.R.C. de cet acier, dont la composition est la suivante :

C %	Mn %	Si %	S %	P %	Ni %	Mo %	Cu %
1,28	12,35	0,35	0,009	0,031	0,28	0,01	0,23

Ce diagramme (fig. 112) ne prévoit qu'une seule transformation (du type ferritique) précédée par la précipitation de carbures du type M_3C.

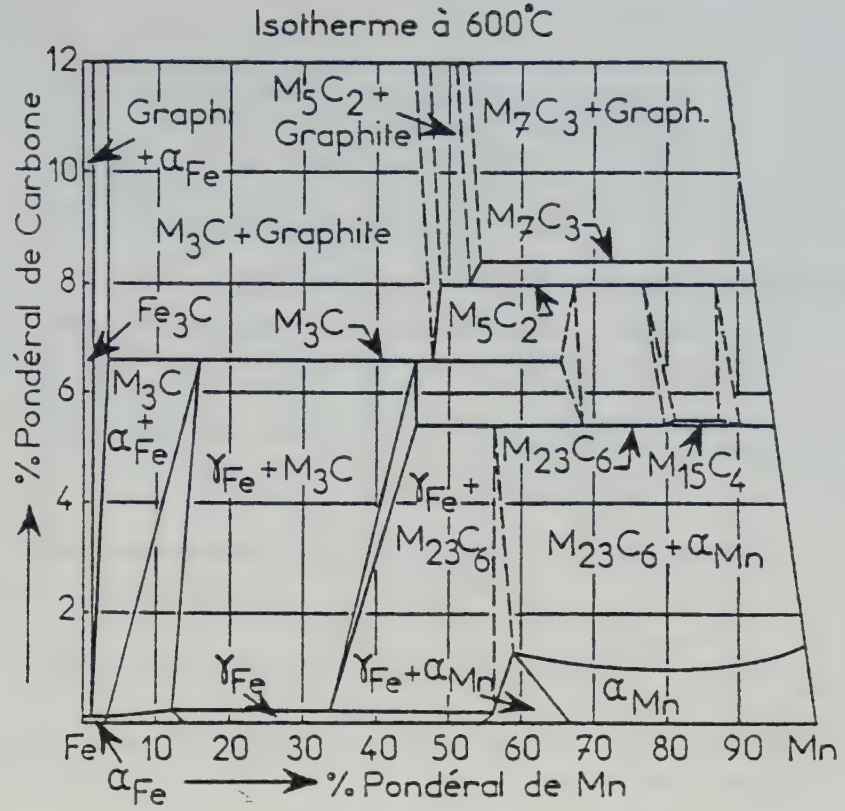


Fig. 111-a : Section isotherme à 600°C du diagramme ternaire Fe - Mn - C.

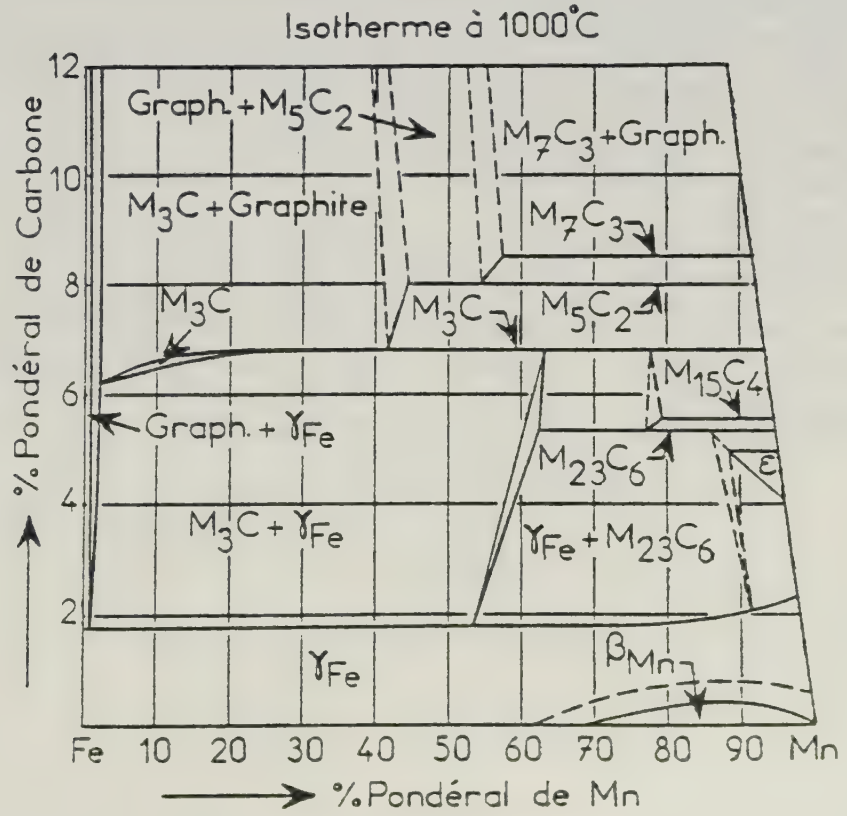


Fig. 111-b : Section isotherme à 1000°C du diagramme ternaire Fe - Mn - C.

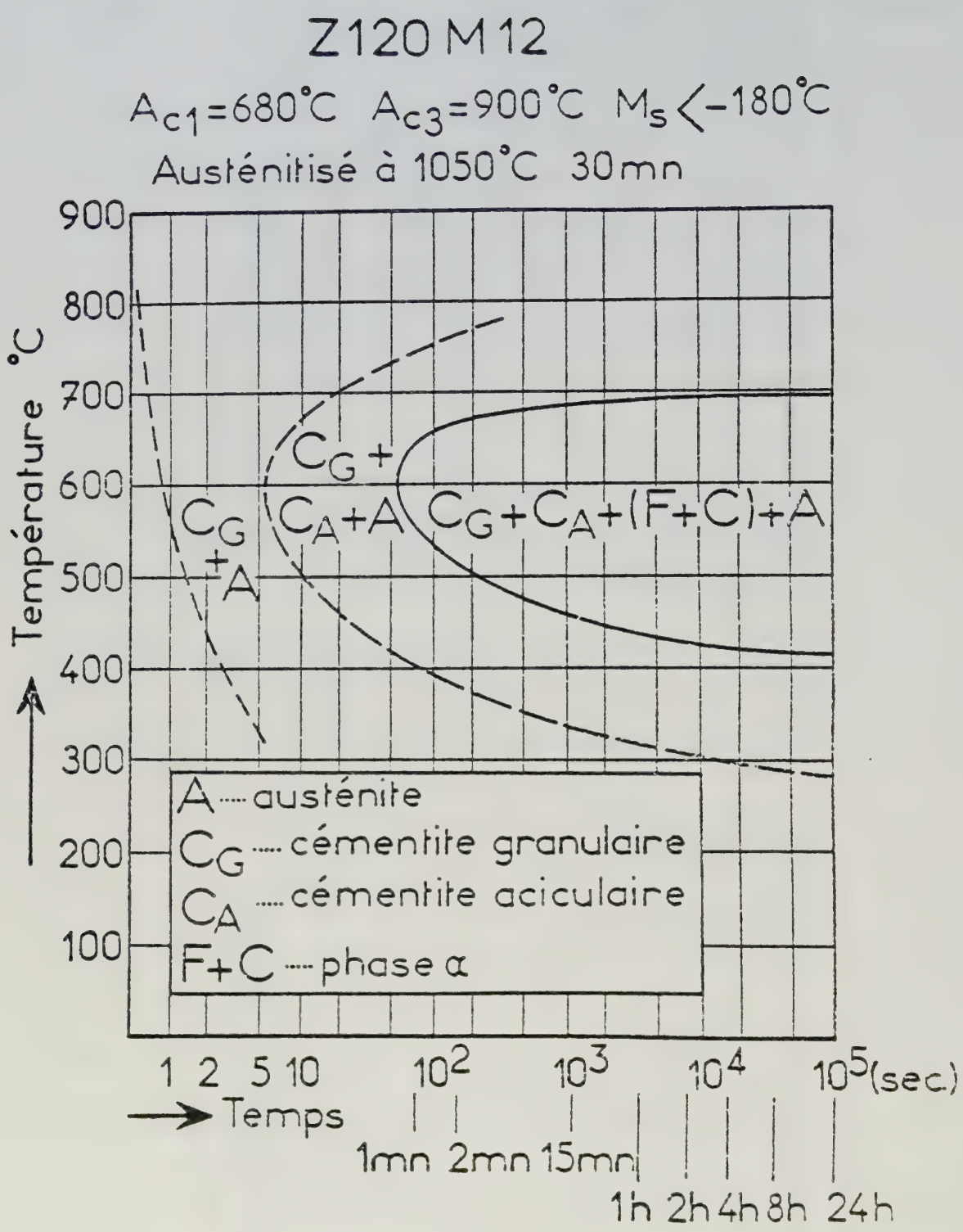


Fig. 112 : Diagramme T.T.T. de l'acier : Z120M12.

IV - 5 - 1 - Etude dilatométrique

Nous avons principalement porté notre intérêt sur des teneurs en manganèse proches de celles des aciers Hadfield (12 et 15 % pds Mn). Dans le but d'interpréter le comportement de tels mélanges, nous avons également analysé le comportement de mélanges contenant des teneurs inférieures ou supérieures en manganèse, à savoir : 5 et 20 - 25 % pds Mn.

a) Mélanges contenant 5 % Mn

La figure 113 a, b et c montre l'évolution de tels mélanges au cours d'un cycle dilatométrique, et ceci pour les trois teneurs en carbone retenues. Nous notons un premier gonflement à compter d'environ 345°C, température à laquelle pour les mélanges binaires Fe + Mn, un gonflement attribuable au transfert d'oxygène de l'oxyde de fer vers le manganèse a également été observé. A partir d'une température de l'ordre de 470°C, se développe un deuxième gonflement progressif, auquel succède un retrait de l'échantillon et ceci à une température qui décroît lorsque la teneur en carbone augmente. On note ensuite deux contractions successives : la première vers 720°C, et la seconde vers 740°C ; celle-ci s'achève aux environs de 770°C (pour les teneurs de 1,2 et 2 % pds C), ou vers 800°C (mélange à 0,4 % pds C). Au-delà de cette température, les échantillons sont le siège, soit d'une nette expansion (1,2 et 2 % pds C), soit d'un ralentissement du retrait (teneur de 0,4 % pds C). A la suite de ces phénomènes, prend place un retrait notable qui se poursuit continuement jusqu'à la température maximale programmée (1200°C).

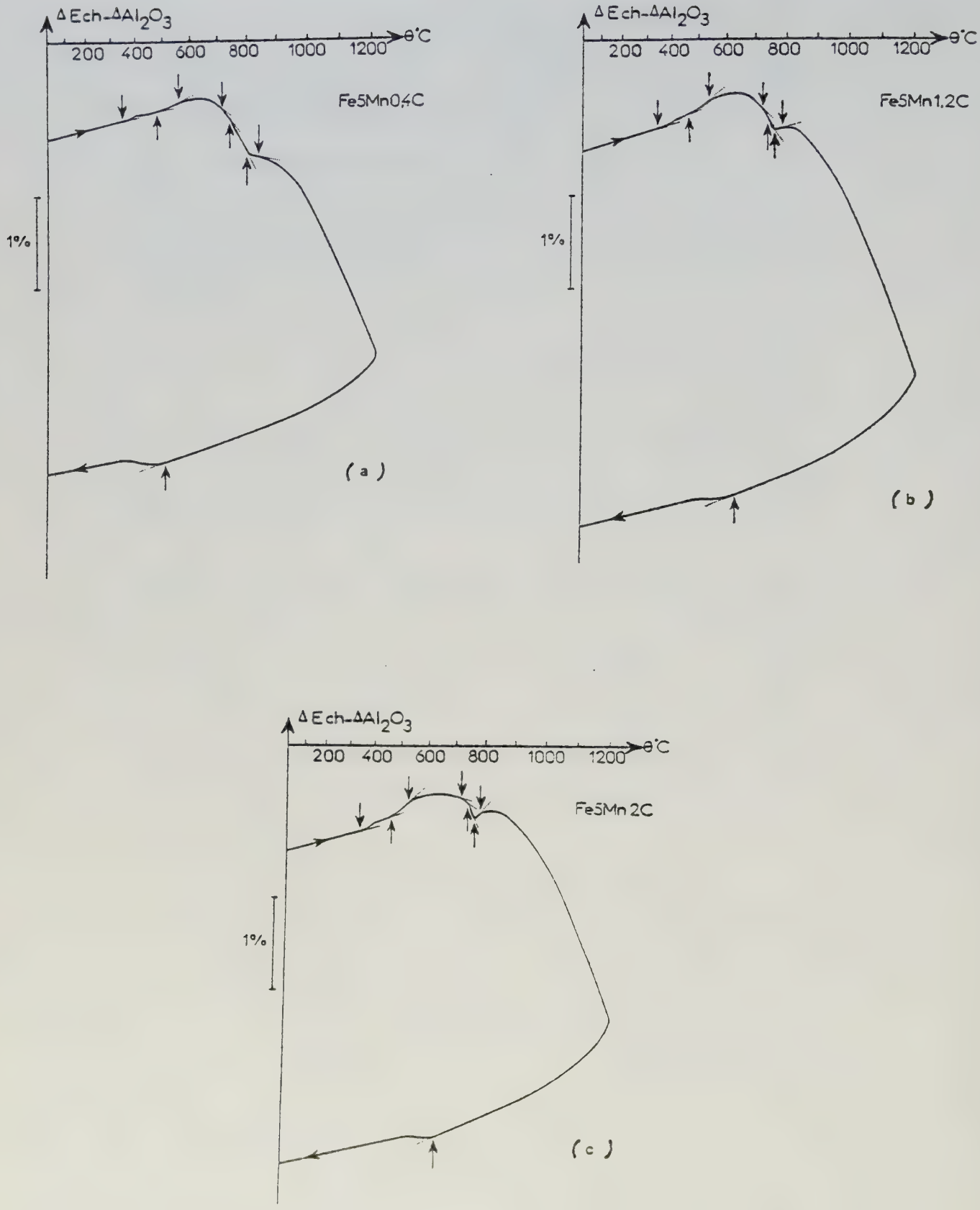


Fig. 113 : Courbes dilatométriques anisothermes obtenues pour les mélanges ternaires contenant 5 % pds Mn et de teneurs en carbone égales à 0,4 - 1,2 et 2 % pds.

Au cours du refroidissement et pour les trois alliages, il ne se manifeste qu'une expansion aux environs de 600 ou 500°C suivant la teneur en carbone.

b) Mélanges contenant 12 % Mn :

Le comportement de ces mélanges est traduit par la figure 114. Comme pour la teneur de 5 % pds Mn, on note un premier gonflement vers 345°C, qui correspond au transfert d'oxygène entre l'oxyde de fer et le manganèse ; notons toutefois que l'amplitude de ce gonflement croît en fonction de la teneur en carbone. On observe également un deuxième gonflement progressif s'initiant à partir d'une température analogue à celle relevée dans le cas des mélanges à 5 % pds Mn, à savoir : 470°C. Il est à remarquer que ce gonflement est notable pour les teneurs de 0,4 et 2 % pds C, alors que pour la teneur intermédiaire en carbone (1,2 % pds C) il est relativement faible. A la suite de ce gonflement, il se produit un retrait qui débute à 560 (0,4 % pds C)ou 590°C (2 % pds C) ; par contre, lorsque la teneur en carbone est de 1,2 % pds , le retrait commence à une température nettement plus faible, en l'occurrence 520°C. Deux contractions consécutives sont ensuite observées respectivement à 680 et 740°C, ceci pour les mélanges à 0,4 et 2 % pds C ; pour ce qui est de la teneur 1,2 % pds C, une seule contraction (à 680°C) se manifeste. Enfin, aux températures supérieures, un nouveau gonflement intervient auquel succède le retrait notable se développant jusqu'à la température maximale programmée (1200°C) ; ce retrait débute à une température qui est d'autant plus basse que la teneur en carbone est élevée : ainsi, on relève les températures suivantes : 895, 880 et 785°C pour respectivement 0,4 - 1,2 et 2 % pds C.

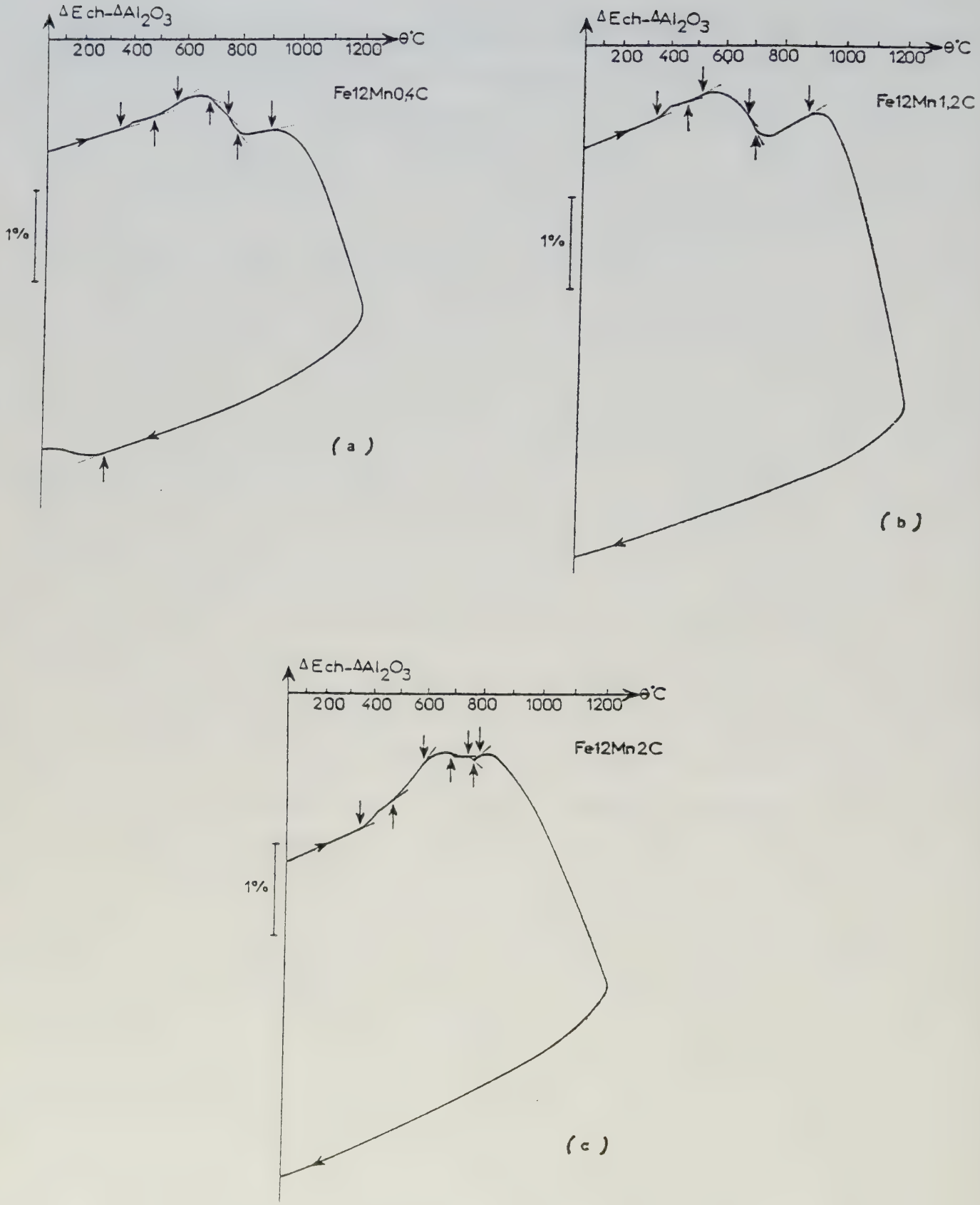


Fig. 114 : Courbes dilatométriques anisothermes obtenues pour les mélanges ternaires contenant 12 % pds Mn et de teneurs en carbone égales à 0,4 - 1,2 et 2 % pds.

c) Mélanges contenant au moins 15 % pds Mn

Sur la figure 115 nous avons représenté l'évolution, au chauffage, des mélanges à 15 % pds Mn ; en effet, on ne note aucun phénomène au cours du refroidissement. Nous avons superposé les courbes correspondant aux différentes teneurs en carbone, afin de mieux visualiser l'évolution de ces mélanges suivant leur teneur en cet élément. On peut ainsi constater que le comportement de ces mélanges est analogue à celui précédemment observé pour les mélanges contenant 12 % pds Mn. En particulier, le gonflement intervenant vers 470°C est d'une amplitude assez conséquente pour les mélanges à 0,4 et 2 % pds C ; par contre, il est nettement plus limité pour le mélange contenant 1,2 % pds C. Le retrait qui succède à ce gonflement est d'allure similaire à celui déjà constaté dans le cas des mélanges à 12 % Mn, à savoir : un retrait notable pour la teneur à 1,2 % pds C et, un retrait nettement plus faible pour les deux teneurs extrêmes en carbone (0,4 et 2 % pds C).

Les figures 116 et 117 concernent des mélanges contenant respectivement 20 et 25 % Mn. On peut constater que les évolutions respectives (en fonction de la teneur en carbone) du gonflement intervenant à 470°C et du retrait qui lui succède, sont identiques à ce qui a été observé avec les mélanges à 12 ou 15 % Mn ; on note également que ce retrait précède directement un fort gonflement transitoire suivi, à partir de 900°C, d'un retrait final important qui se développe de façon monotone jusqu'à 1200°C.

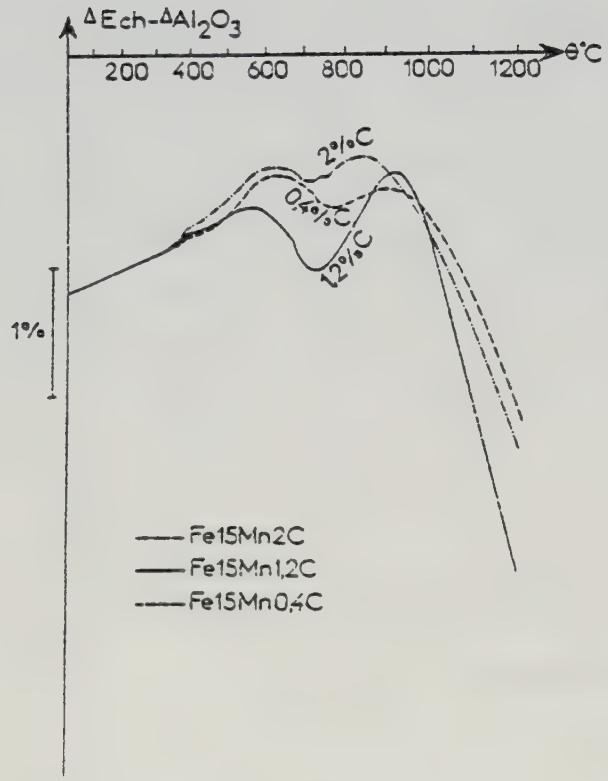


Fig. 115 : Courbes dilatométriques anisothermes obtenues pour les mélanges ternaires contenant 15 % pds Mn et de teneurs en carbone égales à 0,4 - 1,2 et 2 % pds.

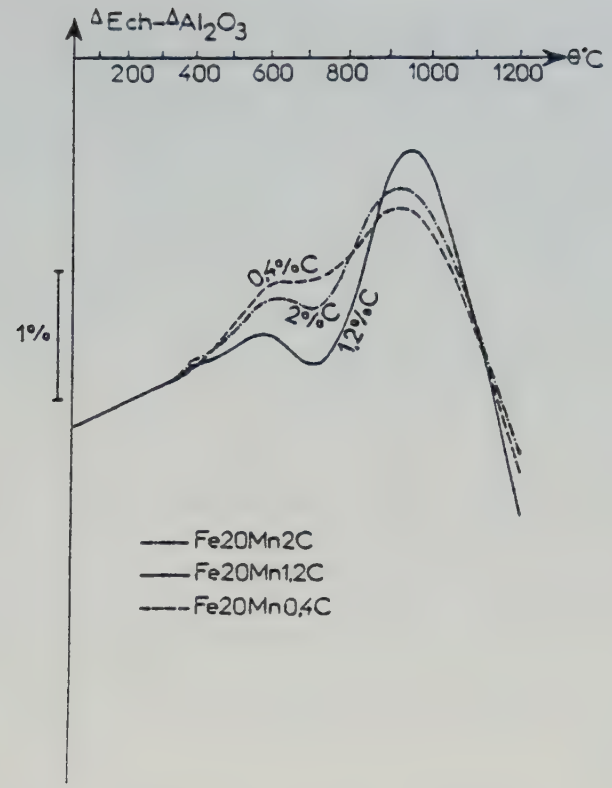


Fig. 116 : Courbes dilatométriques anisothermes obtenues pour les mélanges ternaires contenant 20 % pds Mn et de teneurs en carbone égales à 0,4 - 1,2 et 2 % pds.

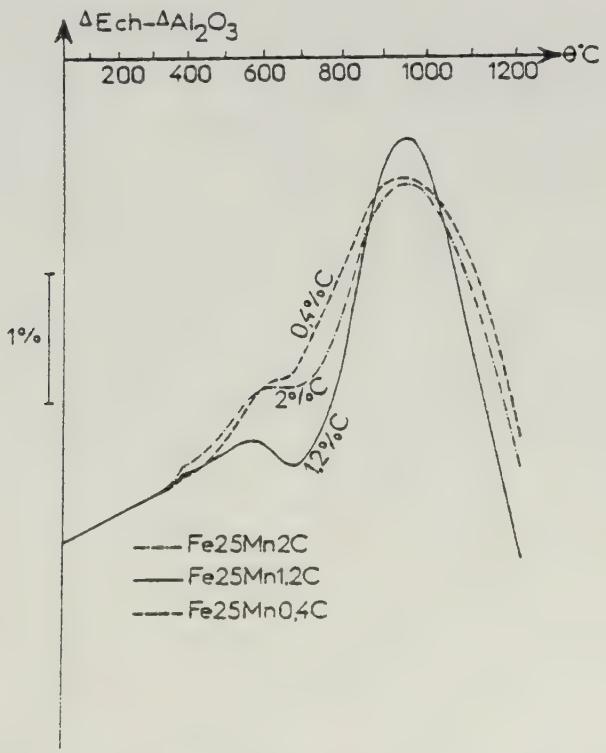


Fig. 117 : Courbes dilatométriques anisothermes obtenues pour les mélanges ternaires contenant 25 % pds Mn et de teneurs en carbone égales à 0,4 - 1,2 et 2 % pds.

IV - 5 - 2 - Discussion

En nous basant sur les résultats précédemment établis, d'une part lors de l'étude des systèmes Fe - C et Mn - C, d'autre part dans le contexte de l'analyse du comportement des mélanges Fe - Mn, nous allons pouvoir interpréter les divers phénomènes intervenant lors du frittage des mélanges ternaires Fe - Mn - C.

On peut distinguer deux types principaux d'évolution des mélanges suivant leur teneur en manganèse :

- l'un est caractéristique des mélanges à faible teneur en manganèse ; il est illustré par le comportement du mélange à 5 % pds Mn,
- l'autre est observé pour les teneurs en manganèse plus élevées, au moins égales à 12 % pds Mn.

Remarquons toutefois que, indépendamment de la teneur en manganèse du mélange considéré, un phénomène de gonflement se développe vers 345°C comme dans le cas du système Fe - Mn ; ce phénomène résulte d'un transfert de l'oxygène de l'oxyde de fer vers le manganèse. Un fait singulier est que l'amplitude de ce gonflement est d'autant plus notable que la teneur en carbone est importante. Ceci peut s'expliquer par l'action propre de cet élément qui augmente la compacité des échantillons après mise en forme, du fait de son rôle de lubrifiant; un meilleur compactage des comprimés permet ainsi, de mieux visualiser l'effet expansionnel dû à ce phénomène.

- Dans le cas des mélanges peu chargés en manganèse (5 % pds Mn par exemple), on observe une deuxième expansion qui intervient vers 470°C, laquelle n'est pas constatée dans le cas des mélanges binaires Fe - Mn. Or à cette température,

l'étude des mélanges binaires Mn - C a montré que le carbone commençait à passer en solution au sein du manganèse-α et que cette évolution s'accompagnait d'un gonflement ; par suite, le phénomène expansionnel qui se manifeste vers 470°C dans le cas des mélanges (Fe + Mn + C) résulte de la mise en solution du carbone au sein du manganèse. De fait, l'étude des mélanges (Fe + C) a confirmé que la solubilité du carbone dans le fer-α aux températures inférieures à 740°C était très limitée. Comme ce phénomène s'accuse en fonction de la quantité de carbone présent, qu'il n'interagit pas significativement avec le fer à basse température, alors que le réseau du manganèse-α peut en accepter une quantité appréciable, l'interprétation proposée précédemment paraît logique.

Le retrait qui succède à ce gonflement débute vers 560°C ; il est essentiellement lié à un frittage se développant au niveau des contacts entre granules de fer. Parallèlement à ce frittage, les processus d'interdiffusion entre le fer et le manganèse commencent à se manifester ; en particulier le manganèse diffuse dans le fer, comme nous avons pu le mettre en évidence dans le cas des mélanges (Fe + Mn). L'enrichissement progressif du fer en manganèse conduit à la formation d'une phase γ_{Fe}, laquelle peut à son tour dissoudre une quantité notable de carbone : dès que cette solution solide austénitique est présente, la mise en solution du carbone s'opère et s'accompagne d'une contraction significative observée à une température de l'ordre de 720°C.

Par contre, la deuxième contraction qui se manifeste vers 740°C correspond à la mise en solution du carbone dans le fer-γ , comme nous l'avons déjà précisé dans le cas de

mélanges Fe + C ; ceci prouve qu'à cette température subsiste encore du fer pur résiduel, et donc des contacts du type Fe/C (cela est lié au fait que la teneur en manganèse du mélange est relativement faible).

Pour les teneurs de 1,2 et 2 % pds C, la dilatation thermique de la phase austénitique γ_{Fe} (formée en quantité notable) l'emporte sur tout autre phénomène ; par contre, dans le cas de l'échantillon contenant 0,4 % pds C, le phénomène de retrait reste prédominant jusqu'aux environs de 800°C : compte tenu de cette faible teneur en carbone, il existe encore - jusqu'à cette température - des zones constituées de solutions solides α_{Fe} dans lesquelles le frittage peut encore se manifester. Le frittage en phase austénitique est contrôlé par les effets induits par le manganèse et le carbone sur la limitation de la taille moyenne des grains. Au cours du refroidissement, seule intervient la transformation $\gamma \rightarrow \alpha'$, qui se traduit par une expansion.

- Pour les fortes teneurs en manganèse - 12 % pds et plus - le gonflement prenant place vers 470°C présente une particularité en ce qui concerne la variation de son amplitude en fonction de la teneur en carbone ; en effet, cette amplitude est élevée pour les deux teneurs extrêmes en carbone (0,4 et 2 % pds) alors qu'elle est plus faible pour la teneur intermédiaire (1,2 % pds C). A la température précitée, on a vu que le carbone passait progressivement en solution solide au sein du manganèse-α ; on pouvait logiquement s'attendre à observer une évolution croissante de l'amplitude de ce gonflement avec l'augmentation de la teneur en carbone, ainsi que constaté pour les mélanges à 5 % pds Mn. Ce comportement

singulier nous a conduit à supposer l'existence d'un second phénomène intervenant conjointement, dont la manifestation dimensionnelle serait amenuisée lorsque les comprimés sont beaucoup plus chargés en carbone. Or, si l'on se reporte aux courbes thermogravimétriques des mélanges (Mn + C) (fig. 108), on constate que le gain de masse dû à l'oxydation du manganèse diminue lorsque la teneur en carbone augmente ; en conséquence, le gonflement associé à ce phénomène d'oxydation et observé en dilatométrie va parallèlement régresser. En résumé, deux phénomènes expansionnels interviennent simultanément dans le même intervalle de températures, dont les amplitudes varient de manière opposée en fonction de la teneur en carbone ; le gonflement expérimentalement observé est la résultante de ces deux phénomènes. La figure 118 représente l'évolution, en fonction de la teneur croissante en carbone, des gonflements respectivement associés, d'une part au phénomène d'oxydation (qui décroît continuement), d'autre part à la mise en solution du carbone au sein du manganèse-α (qui s'accompagne d'une expansion s'amplifiant au fur et à mesure que le mélange est plus riche en graphite). Ainsi, la courbe représentant l'évolution résultant des deux phénomènes combinés, montre que l'on peut effectivement observer :

- pour les basses teneurs en carbone, un gonflement assez notable (effet prépondérant de l'oxydation),
- qu'aux teneurs intermédiaires (0,8 - 1,6 % pds), le gonflement passera par une valeur minimale,
- qu'aux teneurs les plus élevées, le phénomène expansionnel redeviendra important (effet prépondérant de la mise en solution de carbone au sein du manganèse- α).

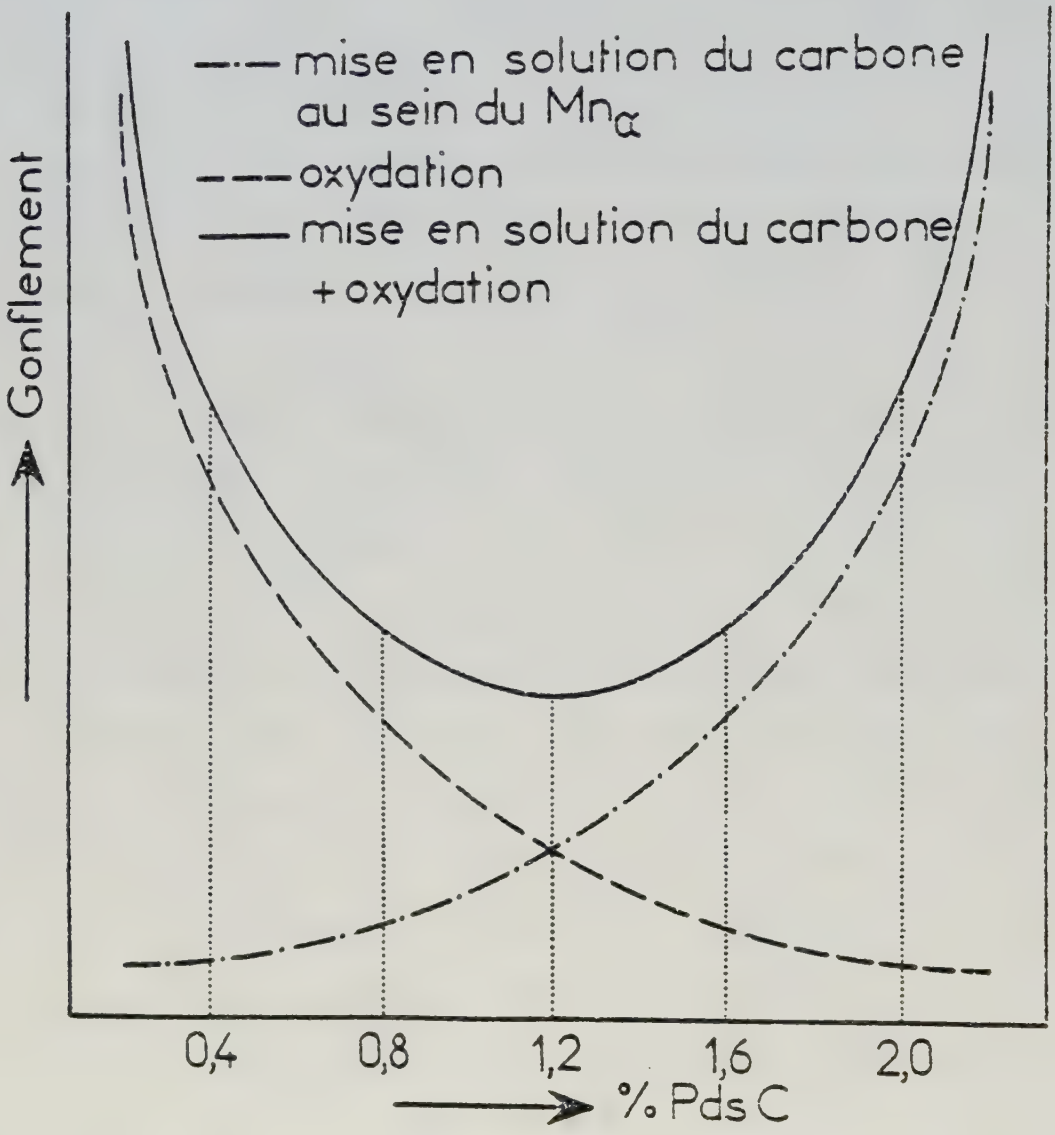


Fig. 118 : Evolution en fonction de la teneur en carbone du gonflement associé à la mise en solution du carbone au sein du manganèse-α et à l'oxydation du manganèse.

Afin de confirmer cette interprétation, nous avons été amené à effectuer des essais dilatométriques complémentaires avec des mélanges contenant des teneurs intermédiaires en carbone, à savoir : 0,8 et 1,6 % pds. Les résultats de ces essais sont traduits par les figures 119-a et b ; ils indiquent que l'ampleur du gonflement observé pour une teneur de 0,8 % pds C est comprise entre celles enregistrées dans le cas des mélanges à 0,4 et 1,2 % pds C ; par contre, pour une teneur de 1,6 % pds C, l'anomalie associée au phénomène est d'amplitude intermédiaire entre celles des mélanges comportant 1,2 et 2 % pds C. Ces faits corroborent l'hypothèse précédemment avancée. Par ailleurs, ce genre de phénomène n'est pas observé avec les mélanges à 5 % pds Mn, du fait de la trop faible teneur en manganèse, le rôle de cet élément étant prépondérant.

Le retrait qui succède à ce gonflement se manifeste à une température plus basse et présente une amplitude relativement plus notable lorsque la teneur en carbone est de 1,2 % pds, comparativement à ce qui est observé pour les teneurs de 0,4 et 2 % pds C. Dans le cas des échantillons contenant 12 et 15 % pds Mn, le phénomène de retrait se trouve perturbé par deux contractions successives (déjà signalées dans le cas des mélanges à 5 % pds Mn) : elles traduisent la mise en solution du carbone, d'une part dans la solution solide γ_{Fe} formée par la diffusion du manganèse dans le fer-α , d'autre part dans le fer résiduel. Elles ne se manifestent pas pour les mélanges les plus chargés en manganèse (20 et 25 % pds), du fait que si la teneur en cet élément est suffisamment notable, la formation des solutions

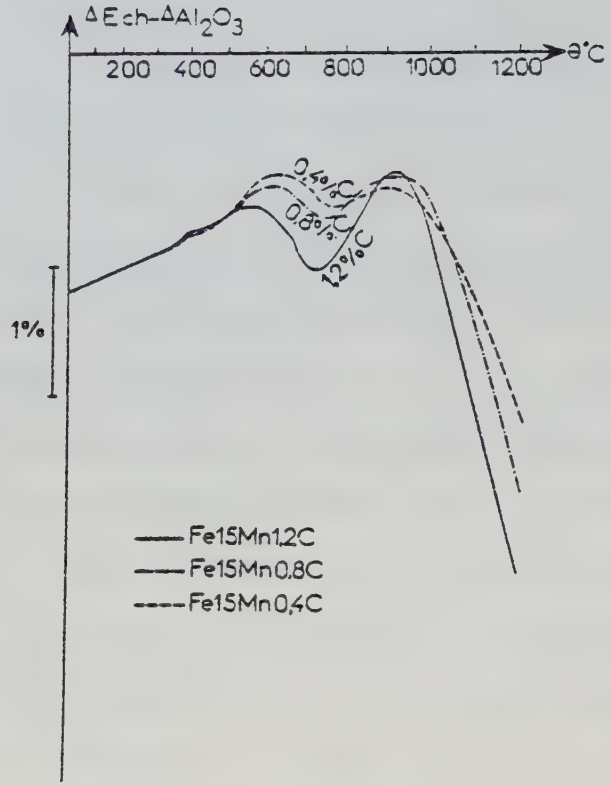


Fig. 119-a : Courbes dilatométriques anisothermes obtenues pour les mélanges ternaires contenant 15 % pds Mn et de teneurs en carbone égales à 0,4 - 0,8 et 1,2 % pds.

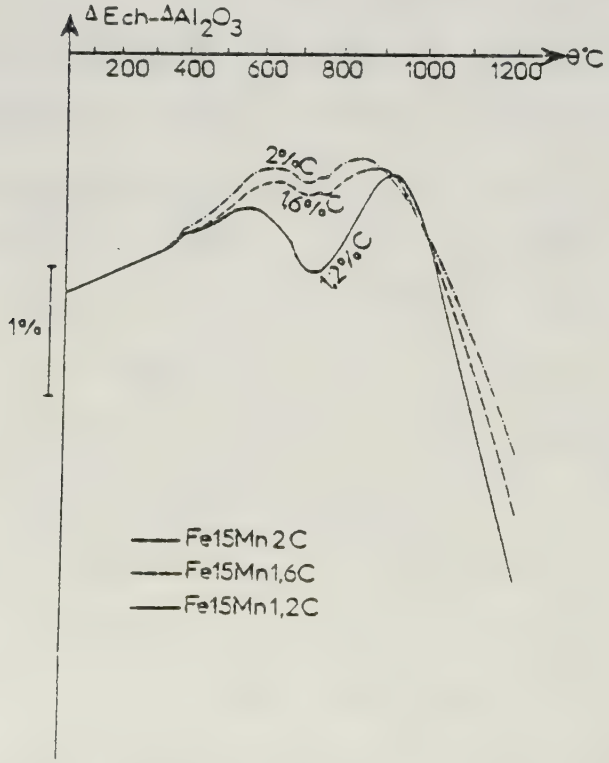


Fig. 119-b : Courbes dilatométriques anisothermes obtenues pour les mélanges ternaires contenant 15 % pds Mn et de teneurs en carbone égales à 1,2 - 1,6 et 2 % pds.

solides austénitiques est plus importante et plus rapide : ce phénomène s'accompagne par ailleurs du développement d'un effet KIRKENDALL conséquent.

Au-dessus de 900°C, se développe un important retrait en phase austénitique dû au frittage contrôlé par la diffusion en volume. En conclusion, on constate que la densification des mélanges n'est susceptible d'intervenir de façon conséquente qu'à partir d'une température de l'ordre de 900°C.

IV - 5 - 3 - Etude thermogravimétrique

Cette étude a été entreprise afin de caractériser le rôle spécifique exercé par le carbone au cours des phénomènes d'oxydation et de réduction, lesquels se développent au sein des mélanges ternaires (Fe + Mn + C), et contrôlent, conjointement avec les phénomènes diffusionnels, les mécanismes de frittage dans ce type d'agglomérés.

Les teneurs en carbone choisies sont toujours de 0,4 - 1,2 et 2 % pds C, les conditions expérimentales adoptées étant les suivantes : vitesses de chauffage et de refroidissement respectivement égales à 300°C/h, avec un maintien intermédiaire de 30 minutes à la température maximale atteinte (1000°C), les traitements étant effectués sous atmosphère d'argon "U" (débit : 150 cm^3/mn).

Les figures 120 à 124 représentent les enregistrements obtenus sur les mélanges contenant respectivement : 5, 10, 15, 20 et 25 % pds Mn. Nous pouvons noter au chauffage les principales évolutions suivantes :

- à partir d'une température de l'ordre de 275°C, on note un gain de masse qui s'amplifie en fonction de la teneur en

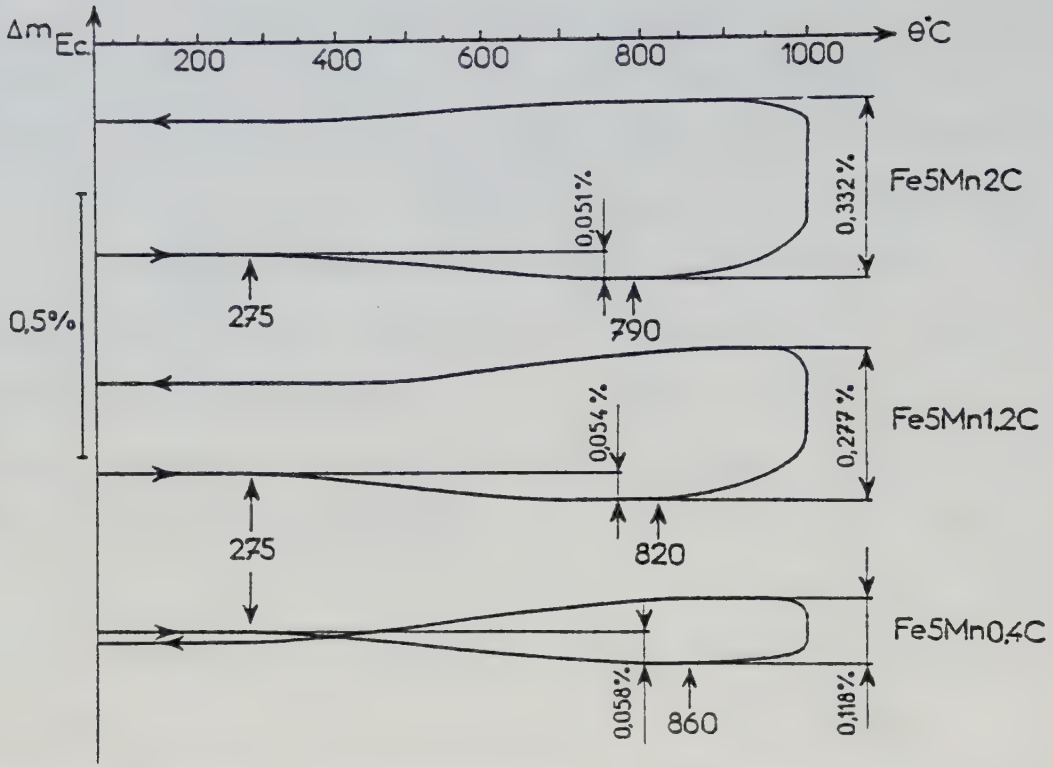


Fig. 120 : Courbes thermogravimétriques enregistrées sur les mélanges ternaires contenant 5 % pds Mn et de teneurs en carbone égales à 0,4 - 1,2 et 2 % pds.

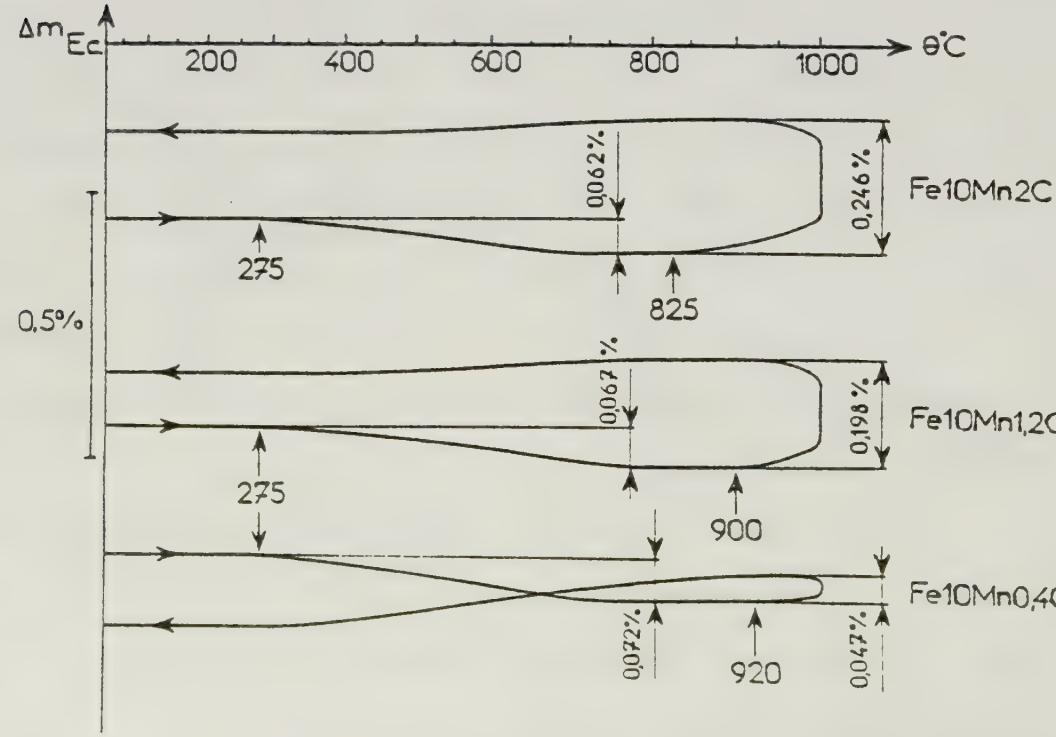


Fig. 121 : Courbes thermogravimétriques enregistrées sur des mélanges ternaires contenant 10 % pds Mn et de teneurs en carbone égales à 0,4 - 1,2 et 2 % pds.

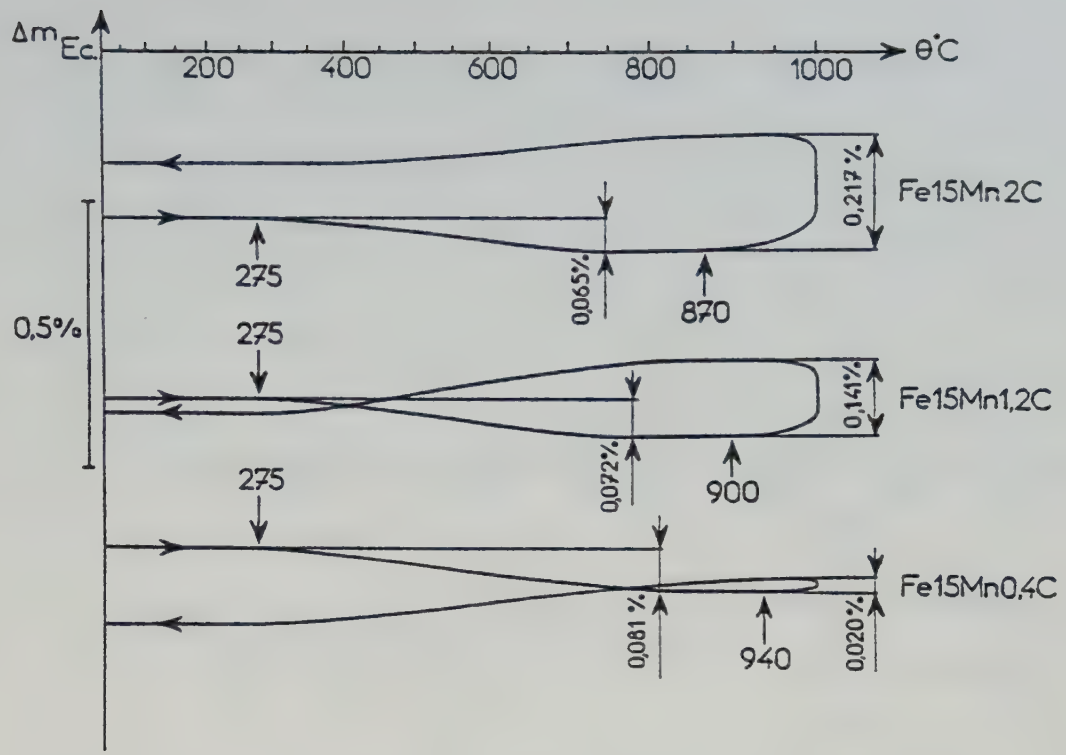


Fig. 122 : courbes thermogravimétriques enregistrées sur les mélanges ternaires contenant 15 % pds Mn et de teneurs en carbone égales à 0,4 - 1,2 et 2 % pds.

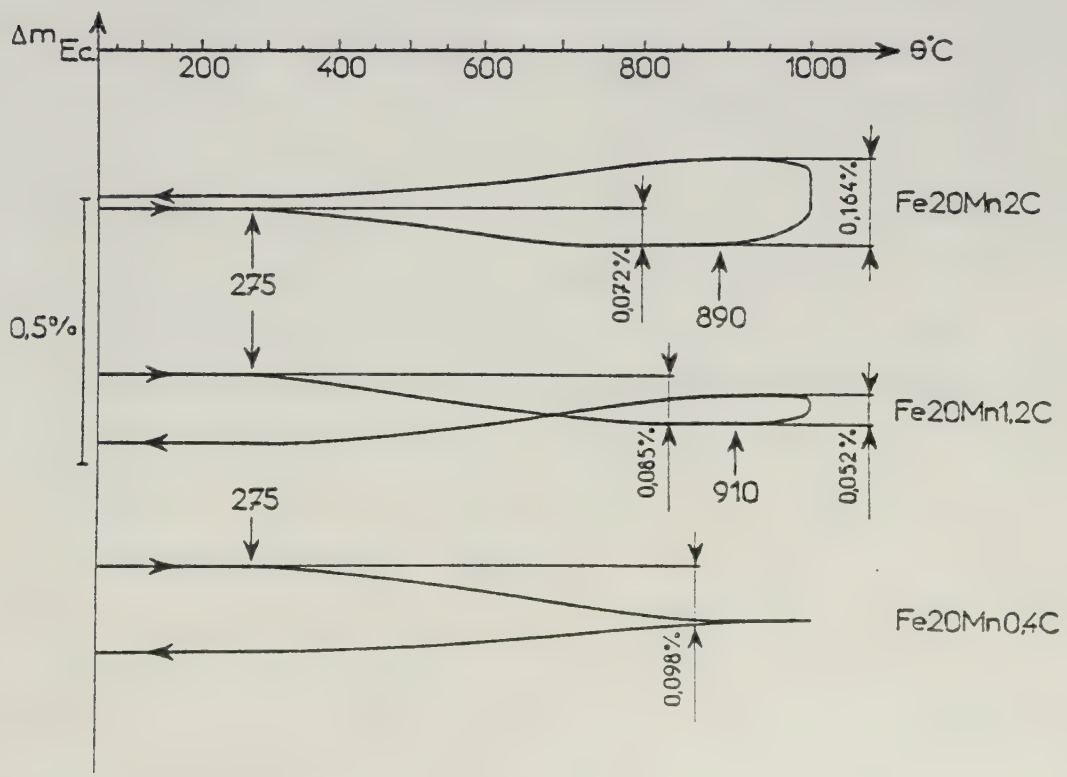


Fig. 123 : Courbes thermogravimétriques enregistrées sur les mélanges ternaires contenant 20 % pds Mn et de teneurs en carbone égales à 0,4 - 1,2 et 2 % pds.

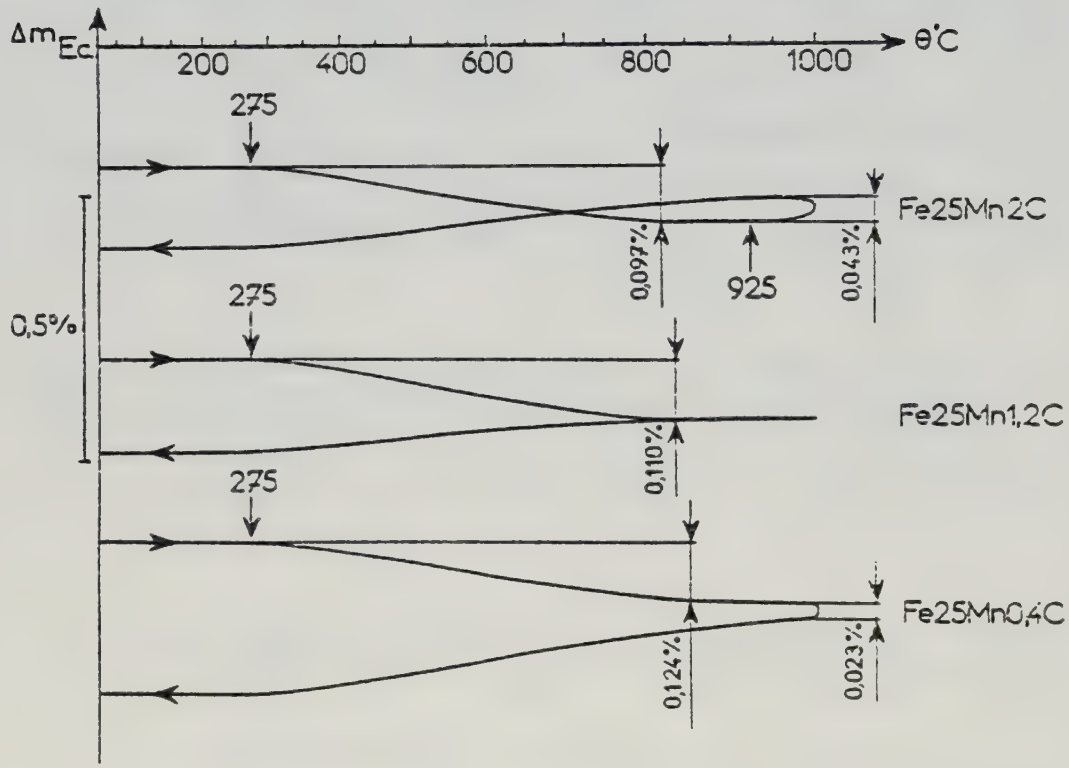


Fig. 124 : Courbes thermogravimétriques enregistrées sur les mélanges ternaires contenant 25 % pds Mn et de teneurs en carbone égales à 0,4 - 1,2 et 2 % pds.

manganèse, et qui décroît en fonction de celle en carbone

- à partir d'une température qui s'élève en fonction de l'addition croissante de manganèse et qui, par contre, diminue lors de l'ajout de carbone, on observe une perte de masse sensible. Cette température s'élève de 790°C (pour le mélange Fe 5 Mn 2 C) à 925°C pour le mélange Fe 25 Mn 2 C ; notons toutefois que cette perte de masse n'est pas observée avec les mélanges Fe 20 Mn 0,4 C, Fe 25 Mn 0,4 C et Fe 25 Mn 1,2 C (pour lesquels l'augmentation de Δm se poursuit jusqu'à la température maximale. Plus précisément, la perte de masse intervenant à haute température évolue de la manière suivante en fonction des teneurs en manganèse et carbone : elle augmente avec la teneur en carbone et diminue avec celle en manganèse,

  Au cours du refroidissement, la perte de masse est rapidement remplacée par un gain de masse, dont l'amplitude est d'autant plus importante que l'addition de manganèse est conséquente.

L'interprétation que l'on peut donner à ces phénomènes est la suivante :

- le gain de masse observé au chauffage à partir de 275°C correspond à l'oxydation du manganèse, comme nous l'avons déjà signalé lors des études relatives au manganèse pur et aux mélanges binaires (Mn+C),
- au voisinage d'une température de l'ordre de 490°C, nous avions mis en évidence, lors de l'étude des mélanges (Fe+C), que le carbone était susceptible de réduire partiellement l'oxyde de fer Fe_3O_4 suivant la réaction :

$$Fe_3O_4 + 2\ C \rightarrow 3\ Fe + 2\ CO_2 \qquad (1)$$

puis, après la transformation à 560°C de la magnétite en wüstite, de réduire l'oxyde FeO suivant la réaction :

$$2\ FeO + C \rightarrow 2\ Fe + CO_2 \qquad (2)$$

Ces réactions s'accompagnent de pertes de masse conséquentes - on pouvait donc s'attendre, dans le cas présent, à observer le même phénomène - plus ou moins atténué selon la teneur en manganèse des mélanges ; or, à cette température (560°C) on ne note aucune anomalie sur la courbe thermogravimétrique qui traduirait ce type de réduction. On doit donc supposer que la diffusion du manganèse à la surface des granules de fer (mise en évidence lors de l'étude des mélanges Fe+Mn), exerce un rôle très important dans le cas présent ; ce phénomène permet au manganèse de se substituer partiellement aux atomes de fer de la magnétite et de donner ainsi naissance à un oxyde $(Fe,Mn)_3O_4$ du type spinelle (71), dont la réduction par le carbone ne peut avoir lieu à la température envisagée, contrairement à ce qui est observé pour Fe_3O_4. Dès lors, on ne peut observer que la poursuite du gain de masse dû à l'oxydation du manganèse ; ce gain augmente avec la teneur en cet élément, pour une teneur en carbone donnée. Par ailleurs, ce même gain de masse décroît lorsque la teneur en carbone s'élève, du fait de la formation d'une solution solide de carbone dans le manganèse, processus qui défavorise l'oxydation, ainsi que nous l'avons montré lors de l'étude des mélanges binaires (Mn+C).

Toutefois, à compter d'une certaine température suffisamment élevée, le carbone va pouvoir réduire l'oxyde mixte (Fe,Mn)O résultant de la transformation de $(Fe,Mn)_3O_4$ (72), suivant la réaction :

$$2\ MO + C \rightarrow 2\ M + CO_2 \qquad (3)$$

d'où la perte de masse observée sur la courbe thermogravimétrique ; en outre, la température à laquelle s'effectue cette réduction s'abaisse lorsque la teneur en carbone croît, à teneur en manganèse constante, du fait du plus grand nombre de contacts existant entre cet oxyde et les particules de carbone ; de même, l'accroissement du pourcentage pondéral en manganèse élève cette température - comportement que l'on peut relier à l'augmentation de la teneur en manganèse au sein de l'oxyde mixte (Fe,Mn)O. D'après l'évolution de la température caractérisant cette réduction en fonction des teneurs en manganèse et carbone, il paraît probable que, pour certains mélanges, elle se situera à une température supérieure à 1000°C (température maximum atteinte) : c'est précisément le cas pour les mélanges Fe 20 Mn 0,4 C, Fe 25 Mn 1,2 C et Fe 25 Mn 0,4 C.

Par ailleurs, deux questions peuvent se poser concernant la nature de cette perte de masse :

- d'une part, peut-elle être attribuée parallèlement à une réduction de l'oxyde MnO par le carbone ?
- d'autre part, dans le cas de la formation de monoxyde de carbone CO, ce dernier pourrait-il, lui aussi, réduire l'oxyde MnO ?

Un calcul thermodynamique indique qu'il n'est pas possible de réduire l'oxyde MnO par le carbone suivant la réaction :

$$MnO + C \rightleftarrows Mn + CO \qquad (4)$$

en-dessous d'une température de l'ordre de 1400°C.

D'autre part, si l'on envisage la formation de CO à température élevée par le truchement de la réaction de BOUDOUARD :

$$C + CO_2 \rightarrow 2\ CO \qquad (5)$$

ce dernier ne peut spontanément réduire l'oxyde MnO par la réaction :

$$MnO + CO \rightarrow Mn + CO_2 \qquad (6)$$

car la variation d'enthalpie libre associée à cette réaction reste toujours fortement positive quelle que soit la température envisagée. Toutefois, il n'est pas exclu qu'un fort excès local de CO in situ puisse à la rigueur permettre une réduction partielle de MnO.

En résumé, cette étude nous a permis de mettre en évidence le rôle déterminant que joue le carbone sur la réduction à haute température de l'oxyde mixte (Fe,Mn)O phénomène qui contrôle les processus diffusionnels intervenant entre le fer et le manganèse ainsi que la densification des alliages aux températures supérieures à 900°C.

IV - 5 - 4 - Etude par analyse thermique différentielle

Pour mener à bien cette étude, nous avons choisi trois teneurs en manganèse, à savoir : 5, 15 et 25 % pds, en faisant varier - pour chaque teneur - le pourcentage pondéral de carbone (0,4 - 1,2 et 2 %). Les enregistrements obtenus sont reproduits sur les figures 125, 126 et 127.

Pour toutes les teneurs considérées, on relève un premier pic exothermique s'initiant à une température de l'ordre de 345°C, qui correspond à la première expansion observée sur les courbes dilatométriques. Lors de l'étude des mélanges binaires Fe + Mn, nous avons également noté un pic exothermique se développant à cette même température, que nous avons attribué au dégagement de chaleur provoqué par le transfert

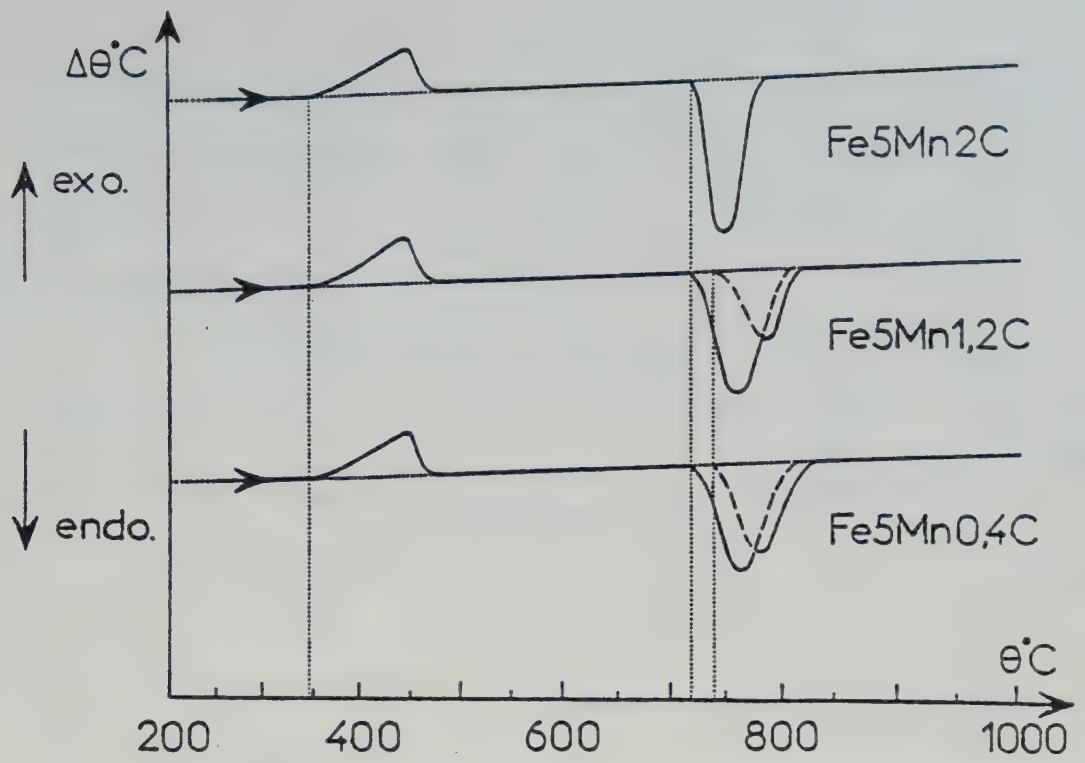


Fig. 125 : Courbes d'analyse thermique différentielle obtenues pour les mélanges ternaires contenant 5 % pds Mn et de teneurs en carbone égales à 0,4 - 1,2 et 2 % pds.

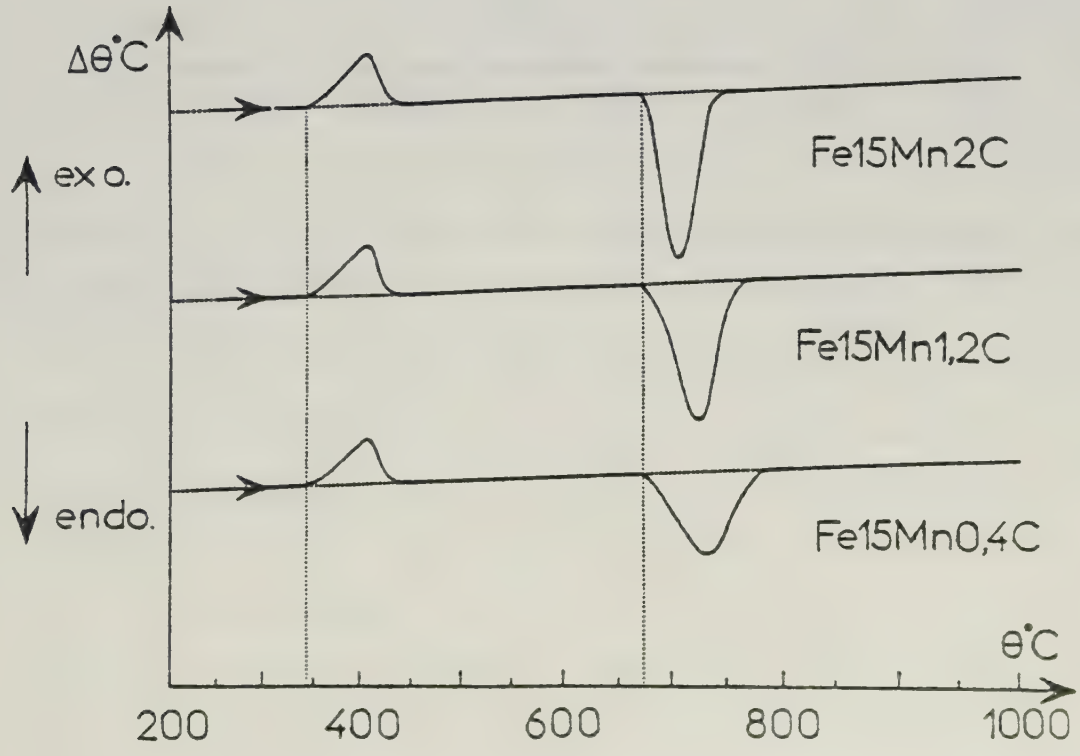


Fig. 126 : Courbes d'analyse thermique différentielle obtenues pour les mélanges ternaires contenant 15 % pds Mn et de teneurs en carbone égales à 0,4 - 1,2 et 2 % pds.

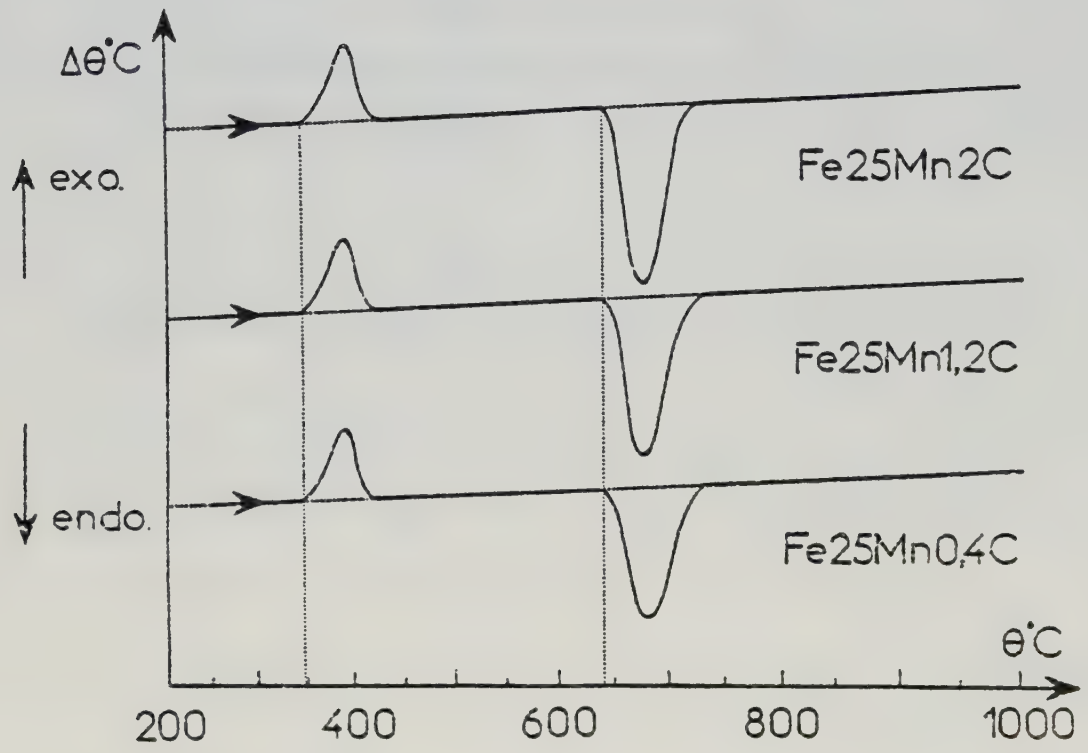


Fig. 127 : Courbes d'analyse thermique différentielle obtenues pour les mélanges ternaires contenant 25 % pds Mn et de teneurs en carbone égales à 0,4 - 1,2 et 2 % pds.

d'oxygène du Fe_3O_4 vers le manganèse ; dans le cas des mélanges ternaires Fe + Mn + C, il se produit donc le même phénomène de transfert d'oxygène entre cet oxyde de fer et le manganèse.

Pour les mélanges contenant 5 % pds Mn (fig. 125), nous relevons un pic endothermique vers 720°C - température où il se produit, en dilatométrie, une contraction de l'échantillon - ce pic traduit la formation de solutions solides du type γ_{Fe}, lesquelles sont susceptibles de dissoudre rapidement une grande quantité de carbone. Notons que, pour les mélanges comportant 0,4 et 1,2 % pds C, un deuxième pic se superpose partiellement à celui précédemment décrit ; ce pic débute à une température qui peut être estimée à 740°C donc à la même température où, en dilatométrie, on observe la deuxième contraction de l'échantillon. Il s'agit cette fois de la mise en solution du carbone dans le fer résiduel encore présent à cette température.

Pour les mélanges comportant 15 et 25 % pds Mn (fig. 126 et 127) l'évolution de l'alliage en solution solide γ_{Fe} se traduit par un seul pic endothermique, compte tenu de la teneur élevée en manganèse, ce qui conduit à une évolution rapide de l'échantillon en solution solide γ_{Fe} et, de ce fait à une mise en solution brutale du carbone. Ce pic intervient vers 675°C et 640°C pour respectivement 15 et 25 % pds Mn.

Ces résultats mettent donc en évidence que la température à laquelle se produit l'évolution de l'alliage vers la solution solide γ_{Fe}, décroît lorsque la teneur en manganèse augmente ; cette température ne varie guère pour une teneur en manganèse donnée, lorsque l'on fait varier le pourcentage en carbone. Ceci indique clairement que le carbone

n'influe pas sur cette température et qu'il n'intervient qu' après l'apparition des premiers germes de solution solide γ_{Fe} résultant de l'action spécifique du manganèse.

IV - 5 - 5 - Etude radiocristallographique

Cette étude a été effectuée à l'aide d'une anticathode de cobalt (λ = 1,790 Å) sur deux alliages de compositions similaires à celles des aciers Hadfield, à savoir : 10 % pds Mn - 1,2 % pds C et 15 % pds Mn - 1,2 % pds C. Les échantillons ont été traités au préalable jusqu'à 1200°C (les vitesses de chauffage et de refroidissement étant égales à 300°C/h).

Le diagramme de diffraction enregistré à partir de l'alliage Fe 10 Mn 1,2 C (fig. 128) permet de déceler la présence de trois phases. Une phase prépondérante : austénite γ_{Fe} puis deux phases dont les pics présentent une intensité relativement plus faible : martensite cubique α' et martensite hexagonale ε. En comparant ce diagramme avec des diffractoggrammes enregistrés sur des alliages (Fe-Mn) de teneurs comprises entre 15 et 25 % pds Mn, traités dans les mêmes conditions et dans lesquels la proportion de martensite ε était notable, on constate que - pour cette phase - les intensités relatives des pics de diffraction sont modifiées. C'est ainsi que le pic correspondant au plan de base de l'hexagone $(0002)_\varepsilon$ se trouve fortement exacerbé quand l'échantillon est plus chargé en carbone (fig. 128) ; au contraire, les pics $(01\bar{1}0)_\varepsilon$ $(01\bar{1}1)_\varepsilon$, $(01\bar{1}2)_\varepsilon$ et $(01\bar{1}3)_\varepsilon$ voient leurs intensités fortement réduites. Par ailleurs, l'intensité du pic $(111)_\gamma$ - conjointement observé - est aussi anormalement élevée. Ces faits suggèrent :

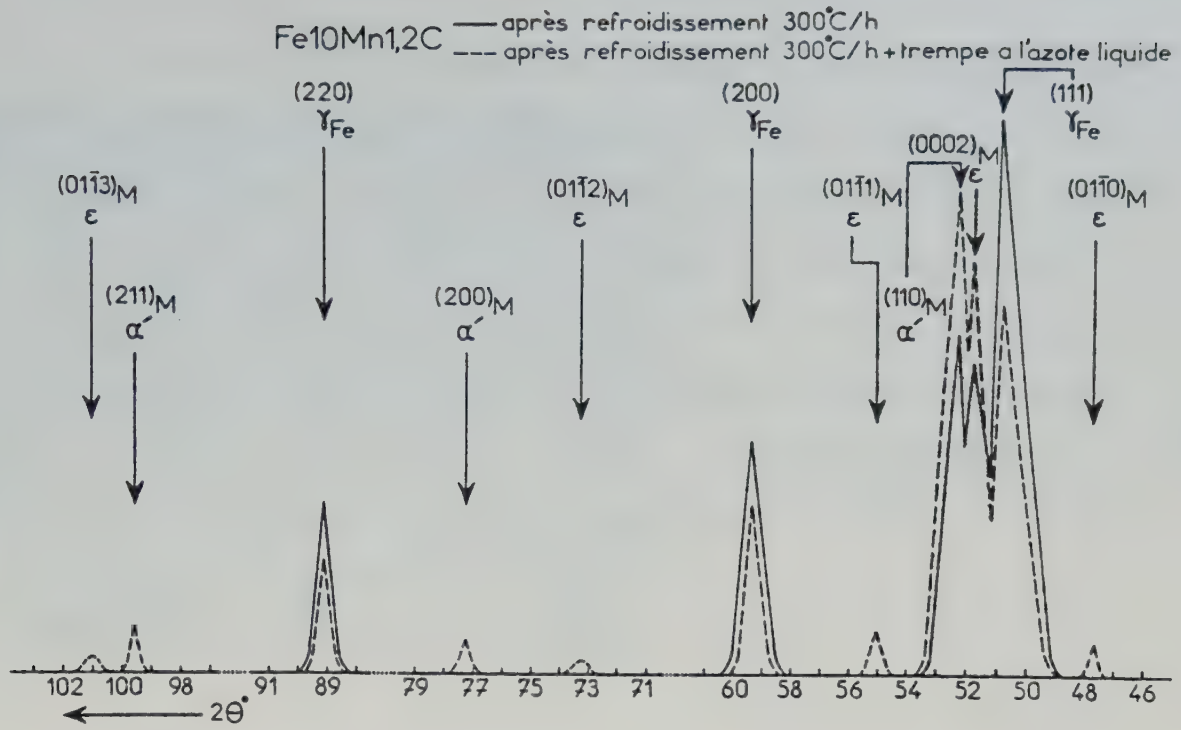


Fig. 128 : Diagrammes de diffraction obtenus pour l'alliage Fe 10 Mn 1,2 C avant et après trempe à l'azote liquide.

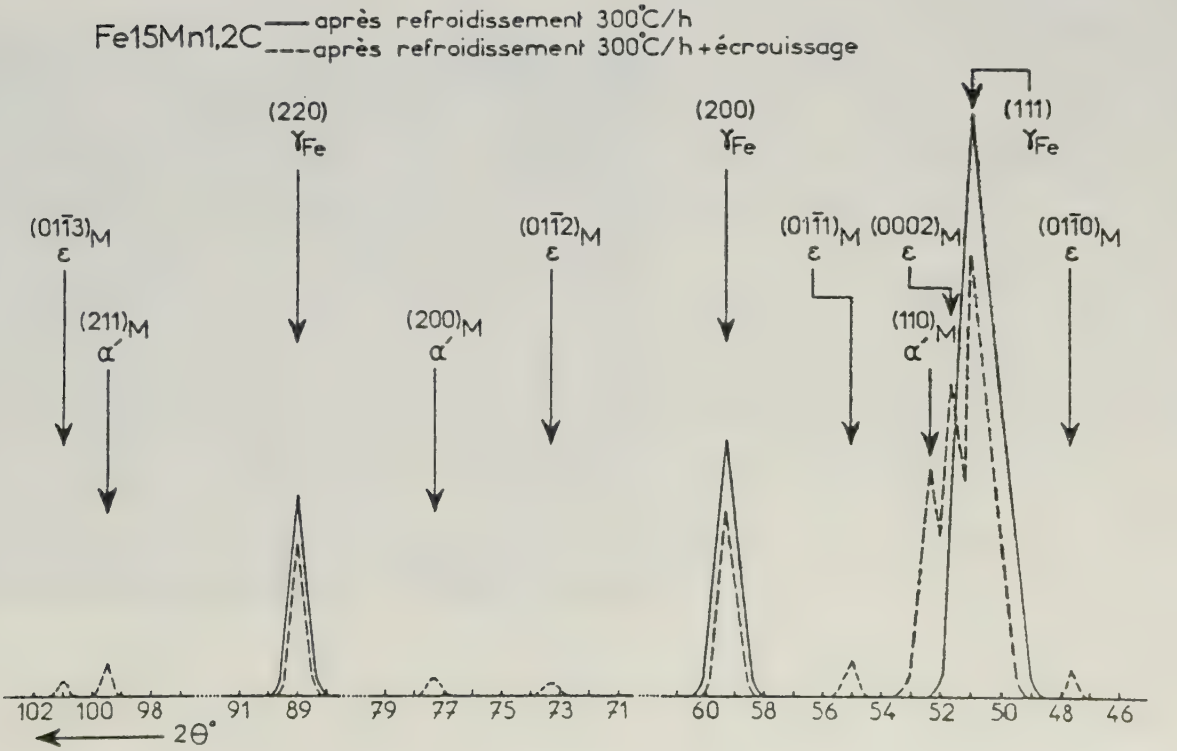


Fig. 129 : Diagrammes de diffraction obtenus pour l'alliage Fe 15 Mn 1,2 C avant et après laminage de 50 %.

- d'une part, que l'échantillon présente une texture,
- d'autre part, que c'est le carbone qui favorise la formation d'orientations préférentielles lors du frittage, en ce qui concerne la phase austénitique,
- en outre, qu'il existe des relations d'orientation entre la phase mère austénitique et la phase martensitique ε formée au refroidissement.

De fait, COLLETTE et Coll. (73) ont antérieurement mis en évidence qu'il existait une relation de parallèlisme entre $(111)_\gamma$ et $(0002)_\varepsilon$; ce parallèlisme entre ces deux plans ainsi qu'entre $(110)_\gamma$ et $(11\bar{2}0)_\varepsilon$ avait déjà été trouvé par PARR (32) ce qui avait conduit ce dernier à suggérer que la formation de la martensite ε s'effectuait selon le mécanisme proposé par NISHIYAMA (74) : à savoir un cisaillement selon $[\bar{2}11]_\gamma$ et parallèlement à $(111)_\gamma$. Un tel cisaillement permet de justifier que lors de la transformation martensitique, les relations d'orientation $(111)_\gamma$ // $(0001)_\varepsilon$ et $(110)_\gamma$ // $(11\bar{2}0)_\varepsilon$ puissent être développées. Un tel mécanisme implique une épitaxie très strictement définie. De ce fait, l'orientation préférentielle de la martensite ε est directement issue de celle préexistant dans l'austénite de l'alliage Fe - Mn - C.

Sur cette même figure 128, nous avons également reporté en tireté le diagramme de diffraction enregistré à partir d'un échantillon trempé à la température de l'azote liquide (73) et (75). On peut ainsi constater une augmentation de l'intensité des pics correspondant, d'une part à la martensite α' et, d'autre part à la martensite ε ; parallèlement, les intensités des pics de diffraction de l'austénite γ_{Fe} sont réduites. Ceci montre que la transformation martensitique se poursuit au-dessous de la température ambiante, mais qu'elle n'est pas

Fig. 130 : Fe 5 Mn 1,2 C
après un cycle à 1200°C, refroidissement 300°C/h (x 500)

Fig. 131 : Fe 10 Mn 1,2 C
après un cycle à 1200°C, refroidissement 300°C/h (x 500)

encore complète à la température de l'azote liquide.

Sur la figure 129 a été reporté l'enregistrement obtenu à partir de l'alliage Fe 15 Mn 1,2 C dont la structure est entièrement austénitique à la température ambiante. Sur la même figure, est indiqué en tireté le diagramme de diffraction du même échantillon préalablement écroui par laminage de 50 % ; on peut alors constater la présence des pics de diffraction des phases martensitiques α' et ε (76),(77) et (78). Ce résultat met en évidence le fait que la transformation martensitique peut être induite au sein de tels alliages par déformation plastique.

IV - 5 - 6 - Etude micrographique

Pour des alliages à teneur en carbone égale à 1,2 % pds (teneur usuelle des aciers Hadfield), nous avons suivi l'évolution de la morphologie en fonction du pourcentage pondéral en manganèse à l'issue d'un cycle thermique dont la température maximale était égale à 1200°C.

Les alliages Fe - 5 Mn - 1,2 C et Fe - 10 Mn - 1,2 C (fig. 130 et 131) présentent une morphologie caractéristique d'une structure martensitique. Les deux types de martensite α' et ε sont présents dans ces deux alliages ; toutefois, la martensite cubique α' est majoritaire dans l'alliage le moins chargé en manganèse, alors que la martensite hexagonale ε est prépondérante au sein de l'échantillon comportant 10 % pds Mn.

Le diffractogramme de l'alliage Fe - 15 Mn - 1,2 C avait révélé une structure entièrement austénitique (fig. 129); or, à l'examen de la figure 132 on remarque, outre cette phase, la présence d'un réseau continu de précipité intergranulaire ; par ailleurs, on note également la présence de précipi-

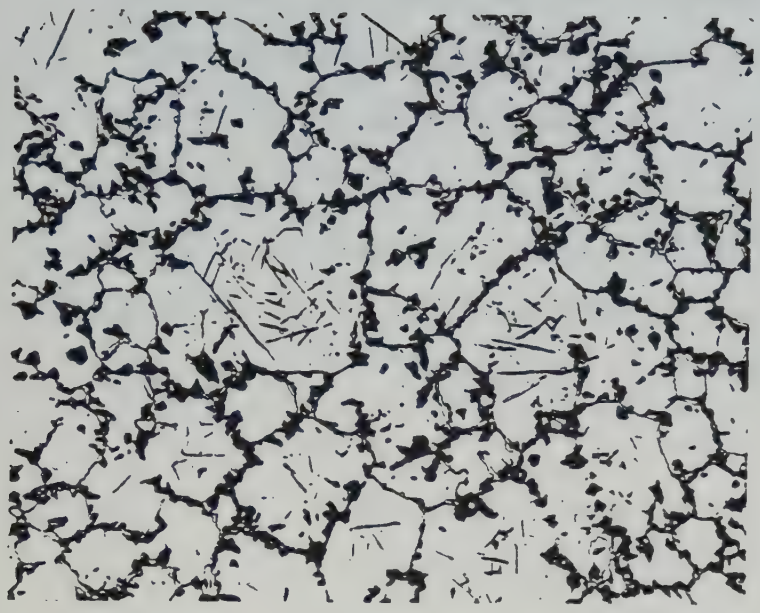


Fig. 132 : Fe 15 Mn 1,2 C
après un cycle à 1200°C, re-
froidissement 300°C/h (x 500)

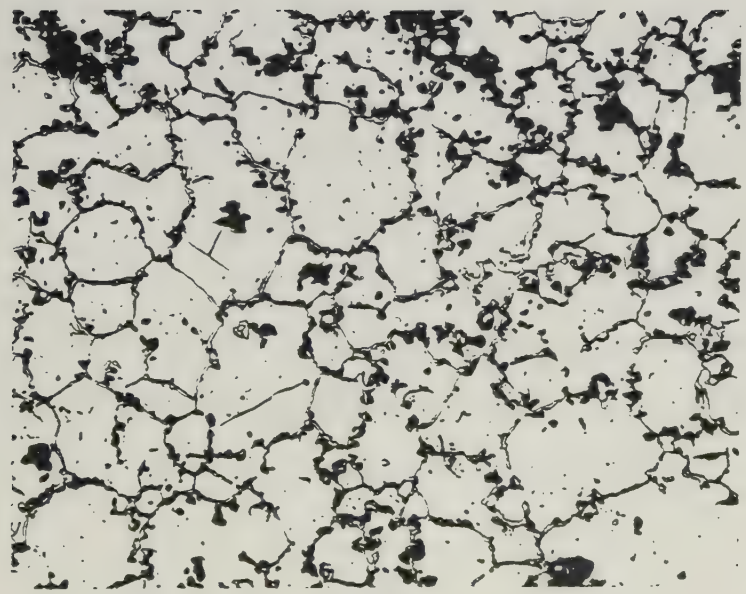


Fig. 133 : Fe 20 Mn 1,2 C
après un cycle à 1200°C, re-
froidissement 300°C/h (x 500)

tés en plaquettes à l'intérieur des grains : COLLETTE et Coll. (73) ont établi que ces deux types de précipités étaient constitués de cémentite substituée du type $(Fe,Mn)_3C$. En outre, on peut noter la présence de nodules troostitiques (essentiellement localisés aux joints de grains austénitiques) lesquels, comme l'indique COLLETTE et Coll., sont constitués de lamelles dont certaines sont en continuité avec le film de cémentite intergranulaire.

La morphologie de l'alliage Fe - 20 Mn - 1,2 C (fig. 133) révèle une structure sensiblement similaire à celle de l'alliage précédent ; toutefois, nous pouvons relever, d'une part, la disparition presque complète de la précipitation en plaquettes à l'intérieur des grains, d'autre part, la diminution sensible du nombre de nodules troostitiques.

Les structures micrographiques obtenues pour les alliages à 15 et 20 % pds Mn (fig. 132 et 133) permettent de constater qu'à l'issue d'un cycle thermique à 1200°C, la densification de tels alliages est déjà satisfaisante.

IV - 5 - 7 - Dosage du carbone

Nous avons noté précédemment que le carbone était susceptible de réagir avec les oxydes de fer et les oxydes mixtes (Fe,Mn) ; de ce fait, on doit s'attendre à constater, après traitement, une perte de carbone (sous forme de CO_2) - par rapport à la teneur nominale en cet élément. C'est pourquoi, il nous a paru important de déterminer la teneur finale en carbone dans chaque alliage et de vérifier si la perte en carbone évolue en fonction de la composition de l'alliage.

Le tableau XIII rassemble ci-après les résultats des dosages de carbone effectués sur des échantillons ayant subi

un cycle thermique jusqu'à 1200°C et contenant initialement des teneurs nominales en carbone respectivement égales à 0,4 1,2 et 2 % pds.

TABLEAU XIII

Teneur initiale en C % pds	Teneur finale en carbone après un cycle à 1200°C							
	% pds en Mn							
	0	5	8	10	12	15	20	25
0,4	0,305	0,324	0,347	0,365	0,377	0,381	0,389	0,395
1,2	1,085	1,117	1,130	1,151	1,171	1,175	1,188	1,192
2,0	1,878	1,885	1,895	1,902	1,918	1,937	1,946	1,960

L'examen des ces résultats montre qu'il se produit une perte de l'ordre de 0,1 % pds C pour les alliages Fe + C ; cette perte est progressivement moindre lorsque l'on ajoute des quantités croissantes de manganèse. En effet, la solubilité du carbone au sein du manganèse est très notable dès les basses températures ; ceci provoque une diminution de la teneur en graphite susceptible de réagir avec l'oxygène, ce qui a pour conséquence de limiter le départ de cet élément sous forme de dioxyde de carbone.

IV - 5 - 8 - Propriétés mécaniques

Après avoir analysé les phénomènes intervenant lors du frittage des mélanges (Fe + Mn + C), il nous a paru intéressant de comparer les propriétés mécaniques des alliages correspondants élaborés par la technique de la métallurgie des poudres

avec celles d'alliages élaborés de façon conventionnelle. Nous n'avons pas procédé à une étude systématique de ces propriétés, car cela n'entrait pas dans le cadre du présent travail ; cependant, nous avons effectué des mesures de microdureté (sous une charge de 100 grammes) sur des alliages dont les compositions étaient proches de celles des aciers Hadfield et dont la structure, à température ambiante, était austénitique : la valeur de la dureté Vickers est alors voisine de 200 ; elle passe à une valeur de l'ordre de 480 après écrouissage de 50 % ; ces valeurs sont très comparables à celles relevées sur un acier conventionnel (73) dont la composition est la suivante :

C %	Mn %	Si %	S %	P %	Ni %	Mo %	Cu %
1,28	12,35	0,35	0,009	0,031	0,28	0,01	0,23

Compte tenu de ce résultat et du fait que les structures comparées des matériaux frittés et classiques sont très similaires, on peut en conclure que la métallurgie des poudres constitue une alternative intéressante pour élaborer des aciers chargés à la fois en manganèse et en carbone.

IV - 6 - Conclusions partielles

Dans ce chapitre, nous avons successivement analysé le comportement au frittage sous argon :

- d'une part, des éléments de base fer et manganèse,
- d'autre part, des mélanges binaires Fe - Mn, Fe - C et Mn - C,
- enfin, des mélanges ternaires (Fe - Mn - C).

Cette étude comparative a permis de mettre en évidence les principaux résultats suivants :

- dans le cas du fer pur, l'oxyde superficiel Fe_3O_4 n'est pas réduit, contrairement à ce qui se produit en opérant sous hydrogène ; de ce fait, le frittage ne débute qu'à partir de la température où l'oxyde Fe_3O_4 se transforme en FeO (560°C). Par ailleurs, le retrait total acquis par l'échantillon, à la température maximale atteinte, est moindre que sous atmosphère d'hydrogène,
- dans le cas du manganèse pur, le comportement au frittage est similaire, que l'on opère soit sous argon, soit sous hydrogène. En effet, l'oxyde MnO n'est pas réduit par l'hydrogène ; de même, il persiste naturellement quand on opère sous atmosphère inerte,
- pour les mélanges binaires (Fe + Mn) il se produit, vers 350°C, un transfert de l'oxygène à partir de l'oxyde de fer vers le manganèse conformément à la réaction :

$$Fe_3O_4 + 4\ Mn \rightarrow 3\ Fe + 4\ MnO$$

Ce phénomène a pour conséquence de remplacer, dans l'environnement des granules de manganèse, certains contacts du type Fe_3O_4 / Fe_3O_4 par des contacts Fe-Fe ; en conséquence, les processus de formation des ponts se trouvent facilités localement.

Pour tous les mélanges considérés, le frittage notable n'intervient que lorsque la transformation de l'oxyde Fe_3O_4 en FeO s'est produite. La diffusion chimique entre le manganèse-α et le fer-α se manifeste à des températures plus élevées que celles relevées antérieurement en opérant sous hydrogène ; l'effet KIRKENDALL associé est donc parallèlement déplacé, ceci est directement lié à la présence des pellicu-

les d'oxyde FeO, ou éventuellement du type (Fe,Mn)O, qui entravent les processus diffusionnels à l'origine de cet effet.

- pour les mélanges binaires (Fe + C), le carbone est susceptible de réduire partiellement l'oxyde Fe_3O_4 à partir de 490°C, ce qui permet au frittage de se développer précocement du fait de l'apparition d'un certain nombre de contacts Fe / Fe. Ce frittage s'accentue au-delà de la température de transformation de Fe_3O_4 en FeO du fait que la vitesse de la réaction de réduction de FeO par le carbone est plus importante que celle concernant Fe_3O_4. En outre, à 740°C apparaissent les premiers germes de solution solide γ : le carbone qui, au-dessous de cette température était principalement à l'état de constituant séparé, du fait de sa solubilité limitée au sein de la ferrite, peut alors se dissoudre en proportion notable au sein de la structure austénitique ; par ce biais, l'évolution structurale de l'échantillon en phase γ est brusquement exacerbé. Enfin, la reprise précoce du frittage, en phase austénitique, est liée essentiellement au rôle exercé par le carbone sur la diminution de la taille moyenne des grains γ,
- pour les mélanges binaires (Mn + C), le manganèse-α peut dissoudre une quantité notable de carbone. La mise en solution du carbone intervient dès 470°C et provoque un net gonflement ce qui justifie l'élévation de la température à laquelle se manifeste le retrait du manganèse.

  Le comportement au frittage du mélange faiblement chargé en carbone est similaire à celui du manganèse pur ; c'est ainsi que l'on observe toujours des interruptions du frit-

tage lorsque se produisent les transformations $Mn_\alpha \rightarrow Mn_\beta$ et $Mn_\beta \rightarrow Mn_\gamma$.

Par contre, pour les mélanges plus chargés en carbone, il peut se former une quantité notable de solution solide α susceptible de présenter un retrait jusqu'aux températures supérieures à celle de la transformation $Mn_\alpha \rightarrow Mn_\beta$.

Toujours pour ces mêmes mélanges plus chargés en carbone, les solutions solides α les plus riches en carbone continuent à se charger en cet élément jusqu'à atteindre le palier eutectoïde à 845°C ; il se forme alors des solutions solides γ , qui peuvent dissoudre une quantité de carbone nettement supérieure et ce de façon très rapide. A plus haute température, en l'occurrence vers 920°C, la fraction restante des solutions solides α , moins riches en carbone, évoluent suivant la réaction péritectoïde : $\alpha \rightarrow \beta + \gamma$.

Au terme de cette transformation, la grande majorité de l'échantillon est sous forme de solution solide α, laquelle fritte par diffusion en volume aux températures supérieures à 920°C.

Enfin, l'étude thermogravimétrique de tels mélanges montre que, d'une part, le carbone n'est pas susceptible de réduire l'oxyde MnO au-dessous de 1000°C et que, d'autre part, la tendance à l'oxydation du manganèse décroît lorsque celui-ci dissout des quantités de plus en plus importantes de carbone,

- dans le cas des mélanges ternaires (Fe + Mn + C), il se produit également un transfert de l'oxygène depuis l'oxyde de fer vers le manganèse comme pour les mélanges (Fe + Mn). Lorsque la teneur en manganèse est limitée, la mise en so-

lution du carbone au sein du manganèse-α intervient vers 470°C ;elle s'accompagne d'un gonflement dont l'amplitude augmente parallèlement à la teneur en carbone ; par contre, pour les mélanges plus chargés en manganèse l'amplitude de ce gonflement est importante pour les teneurs extrêmes en carbone (0,4 et 2 % pds), mais plus faible pour la teneur intermédiaire (1,2 % pds). Ce comportement est lié à l'intervention concomitante d'un second phénomène, en l'occurrence l'oxydation du manganèse, lequel s'accompagne également d'un gonflement dont l'amplitude varie de manière opposée en fonction de la teneur en carbone.

Pour les mélanges comportant au plus 15 % pds Mn, la diffusion du manganèse-α dans le fer-α permet la formation, aux températures inférieures à 740°C, d'une solution solide γ_{Fe} laquelle peut dissoudre une quantité notable de carbone dès son apparition ; toutefois, il subsiste du fer résiduel au sein duquel le carbone peut passer en solution à 740°C. Pour les mélanges plus chargés en manganèse, du fait de l'accroissement de la teneur en cet élément, il se produit une évolution rapide des échantillons vers la phase austénitique ; d'autre part, il se développe un effet KIRKENDALL conséquent entre le manganèse-α et le fer-α . Par ailleurs, la densification des alliages n'intervient qu'à partir d'une température de l'ordre de 900°C (par diffusion en volume en phase austénitique);dans ce contexte, l'effet du manganèse et du carbone sur la taille moyenne des grains est plutôt favorable en ce sens que l'élimination de la porosité est suffisamment satisfaisante au terme d'un cycle de frittage à 1200°C.

La diffusion superficielle du manganèse, qui se substitue partiellement aux atomes de fer de la magnétite (Fe_3O_4) dès les basses températures, donne naissance à un spinelle du type $(Fe,Mn)_3O_4$; ce composé est susceptible d'évoluer à plus haute température en oxyde (Fe,Mn)O lequel ne peut être réduit par le carbone qu'à des températures supérieures à 800°C, température au-delà de laquelle la disparition progressive de l'oxyde contribuera également à la densification des alliages. En outre, le contrôle de la teneur résiduelle en carbone dans les alliages formés après frittage à 1200°C, montre une perte en cet élément qui est de l'ordre de 0,1 % pds pour les alliages Fe - C ; cette perte a tendance à nettement diminuer au fur et à mesure que la teneur en manganèse s'accroît.

Par ailleurs, l'analyse radiocristallographique met en évidence que l'addition de carbone entraîne la formation d'une texture au sein des alliages Fe - Mn - C. Cette orientation préférentielle affecte déjà la phase austénitique ; par ailleurs, il existe des relations cristallographiques entre certains plans de la phase mère et de la phase martensitique ε, à savoir : $\{111\}_\gamma$ // $\{0002\}_\varepsilon$, $\{110\}_\gamma$ // $\{11\bar{2}0\}_\varepsilon$.
Cette étude a également montré qu'un écrouissage appliqué à un échantillon de structure entièrement austénitique permettait de développer les transformations martensitiques :

$$\gamma \rightarrow \alpha' \text{ et } \gamma \rightarrow \varepsilon$$

Enfin, les mesures de dureté effectuées sur un alliage fritté conduisent à des valeurs sensiblement similaires à celles obtenues sur des aciers Hadfield de composition voisine et élaborés de façon conventionnelle.

CONCLUSIONS GENERALES

Au cours de ce travail, nous avons d'abord étudié le comportement au frittage des mélanges pulvérulents Fer + manganèse. Dans ce contexte, nous avons également été conduit à préciser les caractéristiques des processus diffusionnels qui interviennent entre ces deux types de poudres. Par ailleurs, nous avons étudié les transformations structurales qui se développent au sein des alliages binaires fer-manganèse. Enfin, dans le but de pouvoir élaborer des aciers relativement chargés en manganèse par la technique de la Métallurgie des Poudres (de teneurs sensiblement voisines de celles des alliages industriels classiques),nous avons analysé les mécanismes contrôlant le frittage de mélanges pulvérulents (fer+manganèse+carbone).

Les principales conclusions qui se dégagent de cette étude peuvent être résumées comme suit :

1) Poudres des éléments de base

- Le début du frittage du fer pur sous hydrogène (420°C) est directement lié à la réduction de l'oxyde Fe_3O_4 ; par contre, sous argon, du fait que cette réduction ne se produit pas, le seuil de frittage est repoussé jusqu'à 560°C (température à laquelle Fe_3O_4 se transforme en FeO). D'autre part, la transformation allotropique $Fe_\alpha \rightarrow Fe_\gamma$ provoque un brutal grossissement de grain, ce qui entraîne l'arrêt temporaire du frittage dans le bas du domaine γ.

- Le comportement au frittage du manganèse pur est similaire, que l'on opère soit sous hydrogène, soit sous argon du fait que l'oxyde superficiel MnO n'est pas réductible par l'hydrogène. Cependant cet oxyde ne constitue pas une barrière pour la diffusion "intergranules". La forte porosité résí-

duelle cependant observée au sein des frittés de manganèse est liée à la mauvaise compressibilité et à la faible aptitude au retrait de la poudre de cet élément.

2) Mélanges pulvérulents fer + manganèse

- a) Le frittage sous hydrogène des divers mélanges étudiés est contrôlé, en premier lieu, par des phénomènes d'oxydation et de réduction et, en second lieu, par des processus de diffusion chimique :

* l'oxydation du manganèse (à partir de la vapeur d'eau contenue dans l'hydrogène ou résultant de la réduction de Fe_3O_4 par ce gaz), ainsi que la diffusion de cet élément à la surface des granules de fer (créant ainsi des solutions solides $(Fe\text{-}Mn)_\alpha$, au travers desquelles le fer a une mobilité réduite) ont pour effet de perturber le frittage à basse température, en particulier dans le cas des mélanges les plus riches en fer,
* la diffusion très rapide du manganèse dans le fer, même à basse température, abaisse sensiblement la température de transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ par rapport à celle du fer pur,
* la diminution de la taille moyenne de grains γ_{Fe} (provoquée par le manganèse) contribue à favoriser l'élimination de la porosité par diffusion en volume ; on observe de ce fait une reprise précoce du frittage en phase austénitique,
* la mobilité du manganèse-α dans le fer-α est nettement plus élevée que celle du fer-α dans le manganèse ; ceci engendre un effet KIRKENDALL qui se traduit par un ralentissement du frittage pour les plus faibles teneurs en manganèse considérées, et par un gonflement assez prononcé lorsque la quantité de manganèse excède 12 % pds ; en outre,

pour de telles teneurs, il subsiste des zones de manganèse pur lorsque la température de la transformation allotropique $Mn_\alpha \rightarrow Mn_\beta$ est atteinte (730°C) : il se produit alors un second effet KIRKENDALL, cette fois entre le manganèse-β et le fer-α .Les gonflements associés à ces effets KIRKENDALL (entre le fer-α et, soit Mn_α, soit Mn_β) atteignent une amplitude maximale dans le cas du mélange contenant 35 % pds de manganèse ; l'application d'un modèle théorique, permettant de calculer la composition du mélange (Fe+Mn) pour laquelle l'effet KIRKENDALL doit être maximal, situe cette teneur critique vers 28,4 % at. Mn, valeur qui est en accord raisonnable avec le résultat expérimental précité.

* pour des teneurs supérieures à 50 % pds Mn, le fait que les coefficients de diffusion chimique en fonction de la concentration diminuent aux températures immédiatement supérieures à celle de la transformation $Mn_\alpha \rightarrow Mn_\beta$, conduit à limiter l'effet KIRKENDALL se produisant entre le Mn_β et le Fe_α : il devient alors possible d'observer le frittage dû à l'existence des contacts du type soit Fe / Fe, soit $(Fe\text{-}Mn)_\alpha$ / $(Fe\text{-}Mn)_\alpha$ (lesquels subsistent encore à ces températures).

- b) Les phénomènes intervenant lors du frittage, sous argon, des mélanges pulvérulents fer-manganèse, sont dans l'ensemble similaires à ceux observés sous atmosphère d'hydrogène. Toutefois, on peut souligner les deux principales différences suivantes :

* vers 350°C, il se produit un transfert d'oxygène à partir de l'oxyde de fer vers le manganèse. Ceci permet de remplacer certains contacts Fe_3O_4 / Fe_3O_4 par des contacts Fe / Fe :

il en résulte alors un frittage plus précoce que celui observé dans le cas de la poudre de fer pur,

- la présence d'une pellicule d'oxyde - soit du type FeO, soit éventuellement du type (Fe,Mn)O - contrarie les processus diffusionnels qui sont à l'origine de l'effet KIRKENDALL se développant entre Mn_α et Fe_α. Par suite, cet effet se manifeste à des températures plus élevées que celles observées dans le cas du frittage de ces mêmes mélanges sous atmosphère d'hydrogène.

3) L'étude de couples de diffusion Fe / Mn (élaborés par copressage de poudres de ces deux éléments) a permis de confirmer la mobilité supérieure du manganèse par rapport à celle du fer ; cette différence de mobilité entraîne l'apparition d'une porosité de seconde espèce du côté du manganèse. De plus la formation d'un alignement de pores, à l'interface séparant les solutions solides β_{Mn} et γ_{Fe}, montre que le manganèse présente une mobilité au sein de la phase γ_{Fe} supérieure à celle du fer au sein de la phase β_{Mn}. Enfin, le fait qu'une porosité secondaire se forme à l'interface entre des solutions solides α_{Fe} et γ_{Fe} traduit la mobilité plus grande des atomes de manganèse au sein des solutions solides α_{Fe} (par rapport à ce qui peut être observé dans les solutions solides γ_{Fe}).

4) L'analyse des transformations structurales intervenant dans le système fer-manganèse montre que l'on peut distinguer essentiellement deux types de comportements :

- a) Dans une première catégorie d'alliages, riches en fer ($\leq$ 50 % pds Mn), la structure à température ambiante est constituée d'une au moins des phases suivantes :

- α_{Fe}, solution solide C.C. : cette dernière ne se forme que pour des teneurs inférieures à 5 % pds Mn,
- α', martensite en lattes C.C. ferromagnétique : cette phase métastable peut être observée pour des teneurs en manganèse comprises entre 6 et 30 % pds,
- ε, martensite hexagonale paramagnétique : cette phase métastable ne se forme que pour des teneurs en manganèse comprises entre 15 et 30 % pds,
- γ_{Fe}, solution solide C.F.C. paramagnétique : cette phase peut être retenue à l'ambiante dès que la teneur en soluté devient supérieure à 12 % pds Mn.

La formation de ces deux types de martensite (à partir de l'austénite stable à haute température) s'accompagne d'évolutions dimensionnelles différentes ; en effet, la transformation $\gamma_{Fe} \rightarrow \alpha'$ se traduit par une expansion tandis que la température M_s correspondante s'abaisse notablement lorsque la teneur en manganèse croît. Par contre, la transformation $\gamma_{Fe} \rightarrow \varepsilon$ se manifeste par une contraction tandis que la température M_s correspondante varie assez peu en fonction de la teneur nominale en manganèse. Lorsque la teneur en manganèse est comprise entre 15 et 30 %, la température de la transformation $\gamma_{Fe} \rightarrow \alpha'$ devient inférieure à celle de la transformation $\gamma_{Fe} \rightarrow \varepsilon$: la formation de la phase hexagonale est favorisée par le fait que le manganèse a pour effet d'abaisser la valeur de l'énergie de faute d'empilement au sein des alliages Fe - Mn.

L'austénite des alliages Fe - Mn peut, selon la température, se trouver dans l'un ou l'autre des états magnétiques sui-

vants : antiferromagnétique au-dessous d'une température de l'ordre de 170°C (faible coefficient de dilatation thermique), ou paramagnétique aux températures supérieures (fort coefficient de dilatation thermique).

Enfin les alliages présentant une structure, soit ferritique, soit martensitique, donnent lieu à des ruptures fragiles intergranulaires. Au contraire, la structure austénitique conduit à une rupture ductile transgranulaire.

- b) Dans une seconde classe d'alliages, riches en manganèse (> 50 % pds Mn), la structure, à température ambiante, est constituée d'une au moins des phases suivantes :

* γ_{Fe}, solution solide C.F.C., laquelle se forme dans le cas d'alliages contenant jusqu'à 75 % pds Mn,
* α_{Mn}, solution solide cubique complexe (à 58 atomes par maille) : cette dernière est observée pour des alliages contenant de 60 à 65 % pds Mn,
* β_{Mn}, solution solide cubique complexe (à 20 atomes par maille) : cette phase est détectée à 20°C dès que la teneur en manganèse devient supérieure à 60 % pds. La présence de cette phase métastable est liée au fait que la cinétique de la transformation $\beta_{Mn} \rightarrow \alpha_{Mn}$ est très lente ; par contre, par maintien prolongé à 650°C, des échantillons très riches en manganèse, cette transformation peut s'effectuer de façon plus substantielle.

Compte tenu des résultats observés, nous avons été amené à proposer un nouveau tracé du diagramme d'équilibre Fe - Mn, en ce qui concerne la partie de ce diagramme correspondant aux alliages relativement riches an manganèse.

5) L'introduction de carbone dans les mélanges pulvérulents (Fe+Mn) nécessite de travailler sous atmosphère neutre d'argon, afin d'éviter la décarburation des matériaux :

- l'étude des mélanges (Fe+C) montre que le carbone est susceptible de réduire partiellement l'oxyde Fe_3O_4 à partir de 490°C ; ceci entraîne un frittage précoce en raison des contacts Fe / Fe ainsi créés. La transformation de Fe_3O_4 en FeO ainsi que le fait que la cinétique de la réduction de ce dernier oxyde par le carbone soit plus rapide, conduit à une accélération du frittage. Au-delà de 740°C, le carbone passe brutalement en solution dans l'austénite qui se forme dès cette température,
- l'étude des mélanges (Mn+C) montre qu'il existe une solubilité importante du carbone au sein du manganèse-α , et ce dès 470°C ; la mise en solution de cet élément se traduit par un gonflement. D'autre part, le carbone n'est pas susceptible de réduire l'oxyde de manganèse en-dessous de 1000°C, tandis que la tendance du manganèse à s'oxyder diminue lorsque ce métal s'est suffisamment enrichi en carbone,
- le frittage des mélanges (Fe+Mn+C) faiblement chargés en manganèse est d'abord influencé par la mise en solution du carbone au sein du manganèse-α (vers 470°C), laquelle s'accompagne d'un gonflement d'amplitude d'autant plus marquée que la teneur en carbone est élevée. Par contre, pour les mélanges plus chargés en manganèse ($\geq$ 12 % pds) on observe un gonflement dont l'amplitude est maximale pour les teneurs extrêmes en carbone mais qui est moindre pour les teneurs intermédiaires.

En fait, cette expansion résulte de l'action concomitante de deux phénomènes, à savoir, d'une part la mise en solution du carbone, d'autre part, l'oxydation du manganèse qui intervient simultanément et s'accompagne également d'un gonflement dont l'amplitude diminue au contraire lorsque la teneur en carbone augmente. Pour des mélanges contenant au plus 15 % pds Mn, la diffusion du manganèse-α dans le fer-α conduit, aux températures inférieures à 740°C, à la formation d'une certaine fraction volumique de solutions solides $(Fe-Mn)_\gamma$ au sein desquelles le carbone se dissout en quantité notable. Toutefois, à 740°C, il subsiste des granules de fer-α ; ces derniers se transforment alors en austénite, phase au sein de laquelle le carbone peut se mettre en solution.
Par contre, pour des teneurs en manganèse supérieures à 15 % pds, il ne subsiste plus de fer-α à 740°C du fait de la quantité plus élevée en manganèse ; l'alliage évolue donc rapidement en phase austénitique, au sein de laquelle le carbone se dissout intégralement.
La densification de tous les alliages n'intervient qu'à partir d'une température de l'ordre de 900°C et s'opère par frittage en phase austénitique contrôlé par diffusion en volume, laquelle est directement liée à la diminution de la taille moyenne des grains provoquée par l'adjonction de manganèse et de carbone.
Par ailleurs, la diffusion superficielle du manganèse, qui se substitue partiellement aux atomes de fer de la magnétite dès les basses températures, donne naissance à un spinelle du type $(Fe,Mn)_3O_4$; ce composé est susceptible d'évoluer à plus haute température en oxyde (Fe,Mn)O qui ne peut être

réduit par le carbone qu'à partir des températures supérieures à 800°C : lorsque la réduction de cet oxyde intervient, la densification des agglomérés (Fe+Mn+C) va être favorisée du fait de la disparition des barrières de diffusion qui existaient antérieurement.

La perte massique en carbone à l'issue d'un frittage à 1200°C diminue sensiblement lorsque la teneur en manganèse augmente, du fait de la solubilité importante du carbone dans cet élément et ce, dès les basses températures (470°C). Elle n'est plus que de l'ordre de 0,01 % dans le cas de mélanges Fe - 25 Mn - 1,2 C ; par contre, cette perte de masse est de l'ordre de 0,1 % dans le cas d'alliages binaires Fe + C traités également sous argon.

L'addition de carbone dans ces alliages favorise la formation d'une notable texture de recristallisation au sein des échantillons frittés. Par ailleurs, il existe des relations d'orientation entre certains plans de l'austénite et de la martensite ε, à savoir : $(111)_\gamma$ // $(0002)_\varepsilon$ et $(110)_\gamma$ // $(11\bar{2}0)_\varepsilon$.

En outre, une déformation plastique appliquée aux alliages Fe - Mn - C entièrement austénitiques à température ambiante a pour effet d'induire les transformations martensitiques $\gamma \rightarrow \varepsilon$ et $\gamma \rightarrow \alpha'$.

En résumé, il est donc possible d'élaborer, sans difficulté majeure, des alliages Fe - Mn - C par Métallurgie des Poudres, en particulier ceux dont les teneurs sont similaires à celles des aciers Hadfield obtenus de façon conventionnelle ; par exemple, après un simple cycle de frittage dont la température maximale est égale à 1200°C, les matériaux ainsi traités présentent un état de densification tout à fait satisfaisant ; par ailleurs, leur dureté est tout à fait com-

parable à celle mesurée sur des aciers industriels classiques.

Ce travail a permis d'établir les processus contrôlant l'élaboration d'alliages (Fe+Mn) ou (Fe+Mn+C) par la technique de la Métallurgie des Poudres. Nos expériences ont été réalisées sous des atmosphères de haute pureté (hydrogène ou argon) qui ne sont pas couramment mises en oeuvre dans le domaine industriel. Etant donné l'importance des caractéristiques de l'atmosphère de traitement (nature et pureté) lors de l'élaboration de tels alliages, il s'avère nécessaire de considérer ultérieurement le comportement au frittage de ces mêmes matériaux dans des atmosphères plus aisément disponibles en pratique.

Notre travail ouvre une autre perspective de recherche consistant en une détermination systématique des caractéristiques mécaniques de tels alliages obtenus par frittage afin de pouvoir les comparer de façon détaillée avec celles des alliages élaborés de façon conventionnelle.

BIBLIOGRAPHIE

(1) H. MARTENSON, Franco Swedish Colloquium on "Low Carbon Constructional Steels", Paris, Octobre (1972).

(2) R.A. HADFIELD, "Metallurgy and its Influence on Modern Progress", Chapman and Hall, London (1925).

(3) H.M. OTTE, Acta Met., 5 (1957) 614.

(4) C.H. WHITE et R.W. HONEYCOMBE, J.I.S.I., 200 (1962) 457.

(5) R.A. LULA et W.G. RENSHAW, Metal Progress, 69 (1956) 73.

(6) J.NUTTING, J.I.S.I., 207 (1969) 872.

(7) C.D. DESFORGES, W.E. DUCKWORTH et T.F.J.N. RYAN, "Manganese in Ferrous Metallurgy", Manganese Centre, Paris (1976) 70.

(8) A.J. BAKER et B.L. GABBITAS, Proceedings of the Electron Microscope Conference, Australia Academy of Science, Canberra (1974) 670.

(9) W.E. DUCKWORTH et P.R. TAYLOR, Special Report n° 86, Iron and Steel Institute, London (1964) 61.

(10) M. COHEN et W.S. OWEN, Proceedings of Rosenhain Centenary Conference, London, septembre (1975) 233.

(11) K. ENAMI, S. NENNO et Y. MINATO, Scripta Met., 5 (1971) 663.

(12) Z.S. BASINSKI, W. HUME-ROTHERY et A.L. SUTTON, Proc. Roy. Soc., 229 A (1955) 459.

(13) P. LEHR, C.R. Acad. Sc. Paris, 242 (1956) 632.

(14) "Metal Handbook" American Society for Metals, Metals Park, Ohio, U.S.A., vol. 1 (1973).

(15) P. PASCAL, "Nouveau Traité de Chimie Minérale", Masson Edit., Paris, XVI (1958) 703.

(16) Z.S. BASINSKI et J.W. CHRISTIAN, Proc. Roy. Soc., 223 A (1954) 554.

(17) M. HANSEN et K. ANDERKO, "Constitution of Binary Alloys", Mc-Graw-Hill, New York (1958).

(18) L.V. GAYLER, J.I.S.I., 128 (1933) 293.

(19) G. CIZERON, Thèse de Docteur Ingénieur, Paris (1957).

(20) A. HELLAWELL et W. HUME-ROTHERY, Phil. Trans. Roy. Soc. London, 249 A (1957) 417.

(21) P.L. GRUZIN, Dokl. Acad. Nauk. S.S.S.R., 94 (1954) 681.

(22) J.P. GIRET, A.M. HUNTZ et G. CIZERON, C.R. Acad. Sc. Paris, 278 (1974) 1263.

(23) C. SERVANT et G. CIZERON, Rev. Met., 64 (1967) 865.

(24) C.D. CHOMSKI, Thèse de Doctorat 3ème cycle, Orsay (1967).

(25) J.P. GIRET, Thèse de Doctorat 3ème cycle, Orsay (1974).

(26) K. NOHARA et K. HIRANO, Proc. Int. Conf. Sci. Technol. Iron and Steel, Tokyo, septembre (1970).

(27) R. DESSIEUX, F. POZARNIK et G. CIZERON, Scripta. Met., 10 (1976) 865.

(28) C. SERVANT et G. CIZERON, Phys. of Sintering, 1 (1969) 1.

(29) F. POZARNIK, Thèse de Doctorat 3ème cycle, Orsay (1976).

(30) R. DESSIEUX et G. CIZERON, 4ème Symposium Européen de Métallurgie des Poudres, Grenoble (1975).

(31) W.B. PEARSON, Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, Pergamon Press, Oxford (1958).

(32) J.G. PARR, J.I.S.I., 171 (1952) 137.

(33) A.P. GULJAEV et E.F. TRUSOVA, Z. Tekh. Fiz. S.S.S.R., 20 (1950) 66.

(34) F.M. WALTERS et C. WELLS, Trans. Amer. Soc. Met., 23 (1935) 727.

(35) P. PERIO, Thèse de Doctorat d'Etat, Paris (1955).

(36) A.R. TROIANO et F.T. Mc-GUIRE, Trans. Amer. Soc. Met., 31 (1943) 340.

(37) S.P. MUKHERJEE et R. KUMAR, Trans. Ind. Inst. Met., Mars (1967) 33.

(38) C. KITTEL, "Introduction to Solid State Physics" JOHN WILEY and SONS, Inc.,New York (1971).

(39) G. KRAUSS et A.R. MARDER, Met. Trans., 2 (1971) 2343.

(40) G. LEPINE, Thèse de Doctorat 3ème cycle, Orsay (1976).

(41) G.R. SPEICH et P.R. SWANN, J.I.S.I., 208 (1970) 184.

(42) G. CHAPPUIS, Thèse de Doctorat d'Etat, Orsay (1978).

(43) D. HUANG et G. THOMAS, Met. Trans.,2 (1971) 1587.

(44) G. CHAPPUIS, M. HARMELIN et P. LEHR, Rapport E.N.S.T.A. n° 104 (1978) 272.

(45) M. OXLEY et G. CIZERON, Int. J. Pow. Met.,1-2 (1965) 15.

(46) G. BLANC, R. TRICOT et R. CASTRO, Mém. Sc. Rev. Met., 7-8 (1973) 527.

(47) D. ROUSSEAU, G. BLANC, R. TRICOT et A. GUEUSSIER, Mém. Sc. Rev. Met., 5 (1970) 315.

(48) G. BLANC et R. TRICOT, C.R. Acad. Sc. Paris, 273 (1971) 1609.

(49) F. LIHL, H. WAGNER et P. ZEMSCH, Z. Elektrochem., 56 (1952) 619.

(50) L.I. LYSAK et B.I. NIKOLIN, Phys. of Met. and Metallography, 16,2 (1963) 81.

(51) L.I. LYSAK et B.I. NIKOLIN, Phys. of Met. and Metallography, 17,5 (1964) 59.

(52) I.I. BOGACHEV, V.F. YEGALAYVY et L.S. MALINOV, Phys. of Met. and Metallography, 17-1 (1964) 48.

(53) L.S. YERSHOVA, I.N. BOGACHEV et R.S. SHKLYAR, Phys. of Met. and Metallography, 12,5 (1961) 40.

(54) G. COLLETTE, Rev. Met. 54 (1957) 433.

(55) Z. NISHIYAMA et K. SHIMAZUM, Mem. I. Sci. Ind. Res. Japan, 17 (1960) 131.

(56) E.C. BAIN, E.S. DAVENPORT et F. WARING, Trans AIME, Iron and Steel Div., 100 (1932) 228.

(57) J.F. BREEDIS et W.D. ROBERTSON, Acta Met., 10 (1962) 1077.

(58) G.P. SANDERSON et R.W. HONEYCOMBE, J.I.S.I., 200 (1962) 934.

(59) B. CINA, Acta Met., 6 (1958) 748.

(60) C.H. WHITE et R.W. HONEYCOMBE, J.I.S.I.,200 (1962) 457.

(61) H.M. OTTE, Acta Met., 5 (1957) 614.

(62) W.O. BINDER, Met. Progress, 58 (1950) 201.

(63) B. CINA, J.I.S.I., 177 (1954) 406.

(64) F. POZARNIK, G. BARREAU et G. CIZERON, Mém. Sc. Rev. Met., 7-8 (1975) 567.

(65) M. TOLBA-SALLAM, R. DESSIEUX et G. CIZERON, C.R. Acad.Sc. Paris, 291 (1980) 173.

(66) M. TOLBA-SALLAM, R. DESSIEUX et G. CIZERON, Ann. Chim. Fr., (à paraître).

(67) S. ORISE, Thèse de Doctorat de 3ème cycle (à soutenir).

(68) R. BENZ, J.F. ELLIOTT et J. CHIPMAN, Met. Trans.,4 (1973) 1449.

(69) C.D. DESFORGES, W.E. DUCKWORTH et T.F.J.N. RYAN, "Manganese in Ferrous Metallurgy", Manganese Centre, Paris (1976) 61.

(70) "ATLAS des Courbes de Transformation", IRSID, St Germain en Laye, (1974).

(71) J.P. BOCQUET et W. DORNELAS, C.R. Acad. Sc. Paris, 261 (1965) 2655.

(72) N.G. SCHMAHL et D. HENNINGS, Z. Physik. Chem. Neue Folge, 64 (1969) 313.

(73) G. COLLETTE, C. CRUSSARD, A. KOHN, J. PLATEAU, G. POMEY et M. WEISZ, Rev. Met., 6 (1957) 433.

(74) Z. NISHIYAMA, Sci. Rep. Tohoku Univ., 23 (1934) 637.

(75) Y.L. AL'SHEVSKIY et G.V. KURDYUMOV, Fiz. Metal. Metalloved, 25-1 (1968) 172.

(76) L. REMY, Thèse de Doctorat d'Etat, Orsay (1975).

(77) K. SIPOS, Thèse de Doctorat d'Etat, Nancy (1975).

(78) K. SIPOS, L. REMY et A. PINEAU, Scripta Met., 9 (1975) 927.

(79) M. TOLBA-SALLAM, G. HENRY et G. CIZERON, Métaux-Corrosion-Industrie (à paraître).

(80) M. TOLBA-SALLAM, D. GEORGEAULT et G. CIZERON, Scripta Met. (à paraître).